This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 102 JANUAR 1943 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
JUL 6 1943
5856-36

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft.** Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Kautsky, H. (Leipzig), Permutoide (mit 12 Abbildungen) 1

Mitteilung aus der Osram G. m. b. H., KG., Berlin, und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt.

Schmidt, R. W. (Berlin), Oxydation von Metallpulvern bei übermikroskopischen Untersuchungen (mit 4 Abb.) 15

Aus dem Institut für Kolloidforschung und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Fließeigenschaften von Gelatine 17

Mitteilung der Henkel-Gruppe, aus dem Textillaboratorium der Böhme Fettchemie G. m. b. H., Chemnitz.

Lietz, G. (Chemnitz), Über einige Versuche zur Desaggreglerung und Hydrolyse technischer Leimpräparate 22

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr.-Ing. W. Schramek).

Wannow, H. A. (Dresden), Über die Abhängigkeit der Viskosität von Nitrozellulose-lösungen vom Veresterungsgrad (mit 4 Abb.) 29

Ostwald, Wo. (Leipzig), Zur Theorie der Genese von Fasern, I. (mit 7 Abb.) 35

Aus dem Geologischen Institut der Universität Halle.

Laatsch, W. (Halle a. d. S.), Die Adsorption der Phosphorsäure im Boden (mit 5 Abb.) 60

Aus der Chemischen Abteilung der Staatlichen Forschungsanstalten Insel Riems bei Greifswald (Präsident: Prof. Dr. O. Waldmann).

Hobohm, K. O., und **G. Pyl** (Greifswald), Über den Zusammenhang zwischen Sekundärstruktur eines Aluminiumhydroxyds und Immunisierungsvermögen eines daran adsorbierten Antigens 66

Chwala, A. (Wien), in Gemeinschaft mit **A. Martina** (Wien), Emulsionen zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung und ihre Wertbeurteilung (mit 2 Abb.) 69

Aus dem Institut für Werkstoffkunde und Festigkeitsforschung an der Technischen Hochschule Danzig.

Fromm, H. (Danzig), Zähigung, Molekülgestalt und Solvatation. (Ein Vorschlag zur Normung) 86

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Referate:

I. Grenzschichtforschung 90
II. Film- und Fadenforschung 91
III. Kolloidforschung 92
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 92
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie 93
VI. Biochemie und Medizin 93
VII. Technische Kolloidforschung 96

Bücherbesprechungen:

Jordan, P., A. Meyer-Abich und H. Petersen, Physis. Beiträge zur naturwissenschaftlichen Synthese . 102

Elsner, H., Grundriß der Kohlenhydrat-Chemie. (Pareys Bücherei für chemische Technologie. Band X) . . . 103

Troensegaard, N., Über die Struktur des Proteinmoleküls. Eine chemische Untersuchung 103

Wittenberger, W., Chemische Laboratoriumstechnik. Ein Hilfsbuch für Laboranten, Chemiewerker und Fachschüler 103

Müller, E., Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 6., verbesserte und vermehrte Auflage . 104

Kurze Anleitung zur Maßanalyse. Mit besonderer Berücksichtigung der Vorschriften des DAB. 6 und des ERG.-B. 6. Begründet von Prof. Dr. Ludwig Medicus. 12., verbesserte Auflage bearbeitet von Doz. Dr. habil. Walter Poethke. Mit einem Geleitwort von Prof. W. Böttger. (Einleitung in die chemische Analyse. Von Dr. Ludwig Medicus, 2. Heft) 104

Fortschritte der landwirtschaftlich-chemischen Forschung 1941. (Ergebnisse der Humusforschung.) Vorträge und Berichte der Humus-Arbeitstagung in Wien vom 3.—5. April 1941 105

Landwirtschaftliche Lehrbuch-Reihe. Herausgegeben von Prof. Dr. Marquis-Cottbus. 1. Teil: Der Boden. Von Prof. Dr. O. Tornau. 6., neubearbeitete Auflage 105

Springer, A., Kunstkautschuk 105

Wecke, F., Zement. 2. völlig neubearbeitete Auflage. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 25) 105

Patent-Teil

Mitteilung aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig.

Kainer, F. (Krczil), Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten und Kontaktträgern 106

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Ostwald, Wo., Zur Theorie der Genese von Fasern, II.
Kainer, F., Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten usw.
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, VI und VII. Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer und makromolekularer Systeme.
Telge, K., Zur Theorie der Oberflächenspannung
Laguarta, Galvez E., Praxis der Bestimmung von Teilchenzahlen nach der Fluktuationsmethode.
Ellers, W., Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit in konzentrierten Lösungen, VII.
Wiegel, E., Über die kristallisierte Ausscheidung von Stärke aus Lösungsmittelgemischen.
Kolarow, N., Typisches Gelwasser in reinen Salzkristallen.
Herrmann, W., Über die Oxydschichtbildung auf Aluminium, insbesondere auf Anoden von Elektrolytkondensatoren.
Hermans, P. H., J. de Booys und Chr. J. Maan, Über die Gestalt und die Beweglichkeit des Moleküls der Zellulose.
Zamboni, P., Über Strukturviskosität des Mucins usw.
Engelhardt, W. v., Zur Theorie der Thixotropie.
Ardenne, M. v., und D. Beischer, Zur elektronenmikroskopischen Abbildung feiner Reaktionsschichten auf Metalloxydrauchkristallen.
Überreiter, K., Über das thermische Verhalten mikro- und makromolekularer Stoffe und seine Abwandlungen.
Verstraete, E. O. K., Der Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, I. und II.
Meyer, Karl A. G., Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932—1942, I.
Kainer, Franz, Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe.
Skaupy, F., Dispersoidchemische Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Beihefte" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Troelstra, S. A., und H. R. Kruyt, Extinktiometrische Untersuchung der Koagulation.
Overbeek, J. Th. G., Theorie der Elektrophorese. Der Relaxations-Effekt.
Erbring, H., S. Broese und H. Bauer, Rheologische Untersuchungen konzentrierter Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung bei der Papierveredlung.
Kruyt, H. R., und S. A. Troelstra, Umladungserscheinungen.
Kruyt, H. R., und M. A. M. Klompé, Solkonzentration und Flockung beim Ag_2J-Sol.
Hamdi, H., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dispersoidchemische Beobachtungen an Graphitoxyd.
Samec, M., Neuere Ergebnisse der Stärkeforschung, VIII.
Berger, A., Über kolloides Nickelhydroxyd.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 6—9 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

102. Band Januar 1943 Heft 1

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Permutoide.

Von Hans Kautsky (Leipzig.) (Eingegangen am 26. September 1942)

Herr Wo. Ostwald veranlaßt mich, etwas über die Entstehung und Bedeutung des Begriffes „Permutoid" unter hauptsächlicher Berücksichtigung des Siloxens in Erinnerung zu bringen.

Entstanden ist der Begriff Permutoidstrukturen aus den Arbeiten über den chemischen und morphologischen Aufbau des Siloxens, einer hochmolekularen Siliziumverbindung der Zusammensetzung $Si_6H_6O_3$ (1). Er hat im Laufe der Zeit eine vielseitige Anwendung auf andere Stoffgebiete, insbesondere das der hochmolekularen Naturstoffe erfahren.

Permutoide sind mehr oder minder geordnete Strukturen, die aus eindimensionalen Ketten, zweidimensionalen Netzen oder dreidimensionalen Gerüsten so sperrig aufgebaut sind, daß Gase und Flüssigkeiten sie zu durchdringen vermögen und die gesamten Gruppen der sie aufbauenden Elementarketten[1]), Netze oder Gerüstbausteine mit Fremdmolekülen in Wechselwirkung treten können.

Von zwei Seiten her gelangt man zu den Permutoidstrukturen; entweder indem man von mehr oder minder kristallinen, kompakten Stoffen ausgeht, in denen Ketten und Netze vorgebildet sind (wie z. B. Faser- und Schichtgitter), oder von Molekülen, aus denen durch Polymerisation oder Polykondensation Ketten oder Netze hochmolekularer Stoffe aufgebaut werden, die sich mehr oder minder geordnet zusammenlagern. Aus diesen Bildungsweisen von Strukturen durch Dispergierung oder durch Kondensierung ist zu ersehen, daß es sich hier um ein Gebiet innerhalb der Kolloidchemie handelt, welches einerseits in das der Eukolloide (Wo. Ostwald), andererseits, je nach dem Ordnungsgrad, in das der Faden- oder Schichtgitter oder ungeordneter glasartiger Zustände übergeht.

[1]) Vielfach wird der Ausdruck Hauptvalenzketten und Netze benützt [Sponsler und Dore, K. H. Meyer und Mark (2)]. Die lockeren Komplexe reversibel assoziierter Chinolinfarbstoffe [G. Scheibe (3)] zeigen aber, daß auch eine andere Art der Verknüpfung zur Kettenbildung führen kann. Der Begriff Makromoleküle [Staudinger (4)] stößt auf Schwierigkeiten, wenn er für vernetzte oder chemisch inhomogene Gebilde angewendet werden soll.

Das Herausheben durch eine besondere Bezeichnung dürfte sowohl im Hinblick auf die quantitativen Verhältnisse in diesen Strukturen bei Wechselwirkung mit Fremdstoffen wie auch auf ihre biologische Bedeutung gerechtfertigt sein. Während in vielen hochporösen Gelen, wie Silikagel, Aluminogel u. a., das Verhältnis bestimmter umsetzungsfähiger Gruppen in der zugänglichen Oberfläche zu denen in der gesamten Stoffmenge vorhandenen meist weit unter 1 liegt, beträgt es in den Permutoidstrukturen praktisch 1. Das heißt, die analytisch ermittelte Gesamtkonzentration an solchen Gruppen ist gleich der gegenüber Fremdstoffen tatsächlich wirksamen. Unter anderem erkennt man dies häufig an den oft sehr rasch quantitativ verlaufenden chemischen Substitutions- und Additionsreaktionen in Permutoidstrukturen. Dieses vollkommene und rasche „Durchreagieren" unter Erhaltung des inneren Aufbaues hat vielfach dazu geführt, die Bezeichnung Permutoid auf die Vorgänge dieses Durchreagierens auszudehnen und von permutoiden Reaktionen zu sprechen. Ursache davon mag zum Teil das Wort permutoid selbst sein, welches mir einmal H. Freundlich unter Hinweis auf den weitgehend quantitativen Basenaustausch der Permutite für den Begriff der permutoiden Strukturen vorschlug. Schließlich sind aber nicht nur Vorgänge, welche in Permutoidstrukturen ablaufen, sondern auch noch die quantitativen Bildungsreaktionen der Permutoidstrukturen aus Kristallen und Mizellen als permutoide Reaktionen bezeichnet worden; so die Umwandlung des Kalziumsilizids $CaSi_2$ in Siloxen, die Bildung der Graphitsäure aus Graphit, die Quellung kristalliner Mizellen hochmolekularer organischer Stoffe u. v. a. Am weitesten vom ursprünglichen Begriff hat sich V. Kohlschütter entfernt, indem er die Umwandlung von Kristallen des basischen Kupfernitrats in Pseudomorphosen gerichteter Mikrokristalle von Kupferhydroxyd als permutoide Reaktion ansprach und die permutoiden Reaktionen als Sonderfall unter die topochemischen Reaktionen einreihte.

Es ist meines Erachtens nicht zweckmäßig, einen klar und engumgrenzten Begriff nach ver-

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

schiedenen Richtungen hin zu überdehnen oder gar mit neuen Definitionen unter andere Begriffe einzureihen. Will man die schon sehr eingebürgerte Bezeichnung „permutoide Reaktion" beibehalten, dann sollte sie nur als Abkürzung für den Begriff chemische Reaktion in Permutoidstrukturen zur Anwendung kommen und nicht am Ende für alle Reaktionen, in denen feste Stoffe quantitativ zu pseudomorphen Reaktionsprodukten umgewandelt werden.

Bildungsweisen von Permutoiden durch Abbau von Schicht- und Fasergittern.

In Schicht- und Fasergittern werden entweder die Elementarketten oder Netze wie im $CaSi_2$ oder in Silikaten, wie Pyroxen, Glimmer u. a., durch die elektrostatische Wirkung zwischengelagerter Metallionen in gesetzmäßigen Abständen voneinander festgehalten, oder es besteht das Gitter rein aus den Elementarketten oder Netzen, wie bei Graphit, Zellulose und vielen anderen organischen Hochmolekularen, die infolge geringerer, zwischen ihnen wirkender Gitterkräfte in gesetzmäßigem Abstand voneinander den Kristall aufbauen. In der Schicht- oder Faserrichtung besitzen solche Kristalle meist eine ausgeprägte Spaltbarkeit.

Permutoide entstehen dann, wenn Fremdstoffe ein Öffnen des Kristallgitters erzwingen, durch welches der Zusammenhalt der Elementarnetze oder Ketten, meist bei gleichzeitiger chemischer Veränderung, soweit gelockert wird, daß Flüssigkeiten und Gase zwischen sie treten können. Die meist festen Bindungen innerhalb der Netze und Ketten dürfen dabei nicht oder jedenfalls nicht in größerem Umfange aufgebrochen werden. Das ist möglich, wenn einfache Substitutionen (z. B. Ersatz von Metallionen durch Wasserstoffionen), Anlagerungen (z. B. Solvatation) oder Einlagerungen mehrwertiger brückenbildender Liganden (z. B. Überführung von Si—Si in Si—O—Si) stattfinden.

Die Bildungsreaktionen der Permutoide aus Kristallen verlaufen gerichtet, entweder in Richtung der Spaltbarkeit oder senkrecht zu ihr. Einige Beispiele:

Die Umwandlung von $CaSi_2$ in Siloxen. $CaSi_2$-Kristalle bestehen aus Silizium-Sechsring-Netzebenen (Fig. 1), zwischen denen das Kalzium eingebaut ist [röntgenographische Strukturermittlung von Böhm und Hassel (5)]. Säuren verwandeln das Kalziumsilizid in Siloxen. Ihr Angriff dringt nicht, wie zu erwarten wäre, in der Spaltrichtung vor, sondern senkrecht dazu. In der Spaltrichtung ist der Kalziumsilizidkristall

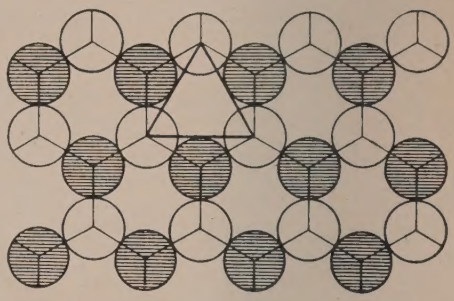


Fig. 1. Teil einer Silizium-Sechsring-Netzebene des $CaSi_2$. Die dunkel gezeichneten Kreise bilden eine Ebene von Siliziumatomen, die 1 Å unter der Ebene der durch leere Kreise gezeichneten Siliziumatome liegt. Wirkungsradius des Si 1,2 Å.

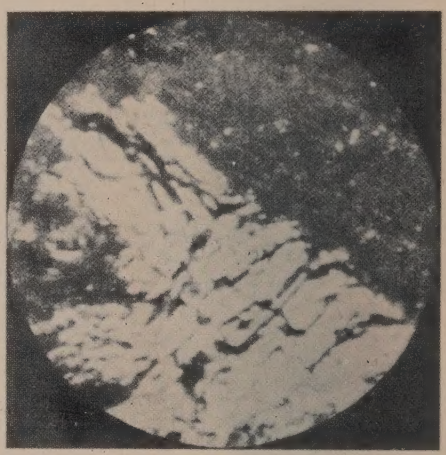


Fig. 2. Schliff von Kalziumsilizid ($CaSi_2$). Mit starker Salzsäure behandelt. Links unten (hell) in Silikon verwandelte Basisflächen. Rechts oben (dunkel) unangegriffene Seitenflächen (Vergr. 10).

unangreifbar (Fig. 2). Die Säure verwandelt die äußerste Siliziumnetzebene in ein Siloxennetz (Fig. 3), dieses hebt sich ab und Säure dringt darunter. So hebt sich ein Siloxennetz nach dem andern ab, bis der Silizidkristall quantitativ in einen Stoß übereinandergeschichteter Siloxennetze umgewandelt ist.

$$(Si_2Ca)_{3n} + 6n\,H^+ + 3n\,H_2O \rightarrow (Si_6H_6O_3)_n + 3n\,H_2.$$

In anderer Richtung schreitet die Umwandlung von Biotit durch Säuren zur entsprechenden Kieselsäure vorwärts. Hier dringt die Säure in der Spaltrichtung ein und treibt die Netze zu langen, ziehharmonikaartig auseinandergezogenen, gebogenen Gebilden auseinander (Fig. 4). Es war zu vermuten, daß es sich hier um Freilegung der in den Biotiten vorgebildeten Silikatanionen-

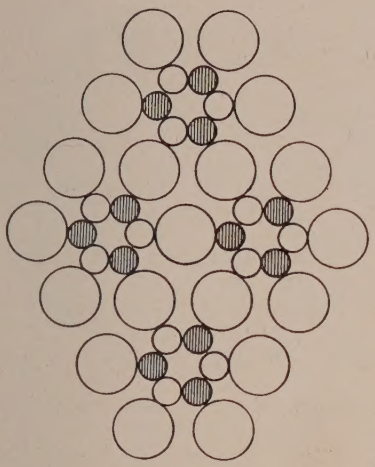


Fig. 3. Teil eines Siloxennetzes. Kleine Kreise: Si; große Kreise: O. Jedes Si trägt ein H-Atom, welches der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet ist.

Fig. 4. Mehrere Biotit-Kieselsäureblättchen, bei geringer Vergrößerung (200). In der Lamellenrichtung.

netze in Form von Kieselsäurenetzen handelte. Von besonderem Interesse ist nun der Zusammenhang dieser Kieselsäure mit der ihr vollkommen gleichenden, die bei der vollständigen Oxydation des Siloxens entsteht (Fig. 5). Die Konstitution dieser Siloxenkieselsäure kann aus der der Siloxennetze abgeleitet werden. Sie entspricht der von Bragg begründeten heutigen Auffassung der Elementarnetze der am Aufbau des Biotits beteiligten Kieselsäure.

In Richtung der Spaltbarkeit erfolgt auch die Bildung der Graphitsäure durch Einwirkung von

Fig. 5. Siloxenkieselsäureblättchen (Vergr. 800) in der Lamellenrichtung.

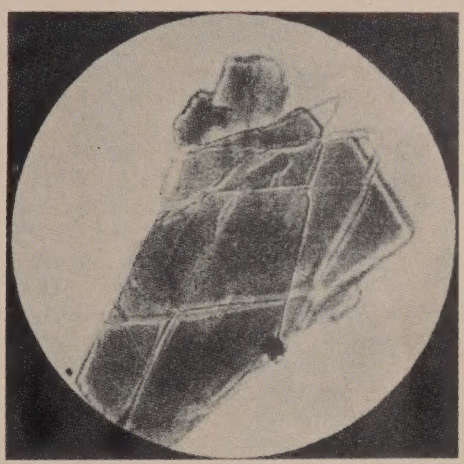


Fig. 6. Graphitsäureblättchen (Vergr. 600). Senkrecht zur Lamellenrichtung.

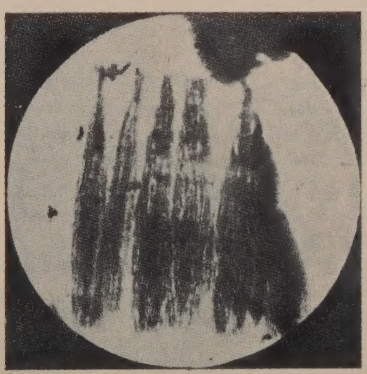


Fig. 7. Graphitsäureblättchen (Vergr. 600). In der Lamellenrichtung.

Schwefelsäure-Salpetersäure bei gleichzeitiger Anwesenheit starker Oxydationsmittel auf Graphit, bei der die im Graphit bereits vorgebildeten Kohlenstoff-Sechsring-Netze unter eindimensionaler Quellung in permutoide Graphitsäure umgewandelt werden (Fig. 6 und 7 auf S. 3) (1).

Die hochmolekularen organischen Verbindungen bauen sich vorwiegend aus Ketten, die sich zu kristallinen Mizellen zusammenlagern, auf. Durch intramizellare Reaktionen, wie Einführung solvatisierbarer Gruppen, können die Mizellen unter Aufquellen in Permutoidstrukturen von größerem oder geringerem Ordnungsgrad und Zusammenhalt umgewandelt werden. Ausführliche Zusammenfassungen über dieses Gebiet Meyer und Mark (2), Staudinger (4).

Modulationsfähigkeit der Permutoidstrukturen.

Darunter ist die Veränderlichkeit des Öffnungsgrades (Abstand der Netze und Ketten voneinander) und des Ordnungsgrades der Strukturen zu verstehen. Sie ist bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden und hängt naturgemäß vom umgebenden Medium ab. Es gibt Strukturen, wie die des Siloxens, die einmal unter bestimmten Bedingungen entstanden, beim Befeuchten oder beim Trocknen keine merklichen Änderungen zeigen; andere dagegen, wie die vieler hochmolekularer organischer Verbindungen, quellen und entquellen unter denselben Bedingungen.

Es gelingt aber auch, permutoide Siloxenstrukturen verschiedenen Öffnungs- und Ordnungsgrades herzustellen, wenn die Bildung der Permutoidstruktur aus $CaSi_2$ unter veränderten Bedingungen erfolgt. Diese Veränderungen bestehen im Zufügen polar gebauter Moleküle (mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Ende) zu dem Reaktionsgemisch. Mit zunehmender Kettenlänge derselben wird der Zusammenhalt der Elementarnetze zunehmend gelockert. In wässeriger oder methylalkoholhaltiger Salzsäure hergestellt, besteht das Siloxen aus flachen, klaren kristallinen Blättchen, in Gegenwart von Äthylalkohol erscheinen sie noch scharf umrissen (Fig. 8), sind aber trüber und senkrecht zur Blättchenebene stark auseinander getrieben. Zusatz von Propylalkohol verursacht das Entstehen eines aus kleinsten Flocken bestehenden formlosen Siloxenbreies (Fig. 9). Ähnliches beobachtet man bei Zusatz von Fettsäuren, Aldehyden usw., während Stoffe, wie Azeton, Dioxan, mehrwertige Alkohole und Fettsäuren usw., unwirksam sind.

Reversibel quellbare Permutoide findet man vorzugsweise bei hochmolekularen organischen

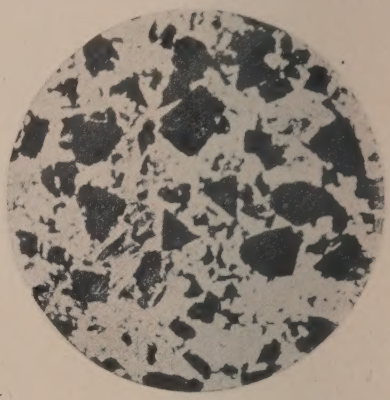


Fig. 8. Siloxen unter Zusatz von Äthylalkohol hergestellt.

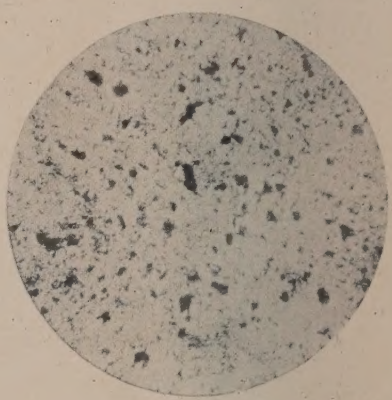


Fig. 9. Siloxen unter Zusatz von Propylalkohol hergestellt.

Stoffen (2, 4). Bei Mizellverbänden wie den natürlichen Fasern ist immer zwischen intermizellarer und intramizellarer Quellung zu unterscheiden; nur die letztere führt zu Permutoidstrukturen. Der Zusammenhalt der Elementarketten in den Mizellen kann je nach der vorliegenden Substanz durch ein Quellungsmittel allein gelockert werden, oft muß aber zuerst eine Einführung stark solvatisierbarer Gruppen vorausgehen, welche eine weitgehende Quellung ermöglichen (z. B. Einführung von Xanthogenatgruppen oder Ionen organischer Basen [Th. Lieser (6)] in die Zellulose). Hier kann man ausgehend von der Mizelle alle Stufen der Quellung bis zur Bildung kolloider Lösungen der verknäulten [W. Kuhn (7)] Elementarketten erhalten [Staudinger (4)]. Dieser Weg geht mit einer Abnahme des Ordnungsgrades einher; der umgekehrte vom Eukolloid zur Mizelle bedeutet einen Ordnungsvorgang, der aber

infolge der meist geringen Ordnungsgeschwindigkeit der Ketten nur langsam verläuft und oft zu weniger geordneten gel- oder glasartigen Zuständen führt, in denen aber die Fäden durch einseitigen Zug häufig wieder parallel gerichtet werden können. Strukturen mit verknüpften Fäden, permutoide Gerüste, sind nur begrenzt quellbar. Das Wenige mag im Rahmen dieses kurzen Aufsatzes genügen, um anzudeuten, wie groß die Modulationsfähigkeit bezüglich Öffnungs- und Ordnungsgrades bei Permutoidstrukturen, insbesondere denen organischer hochmolekularer Verbindungen, sein kann.

Die anisotrope Anordnung der Ketten und Netze in geordneten Permutoidstrukturen bedingt besondere optische Eigenschaften derselben, die sich bei der Lichtabsorption in dem Auftreten von Doppelbrechung und Dichroismus bei der Emission durch polarisierte Fluoreszenz und Chemilumineszenz [z. B. beim Silicon (8)] zu erkennen geben und ein wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung der Strukturen darstellen.

Zerteilungsgrad und Adsorption in Permutoidstrukturen.

Welche Tatsachen sind für die Annahme des extremen stofflichen Zerteilungsgrades bis zu den Elementarketten und Netzen in Permutoidstrukturen maßgebend? Abgesehen von dem später zu besprechenden chemischen Verhalten sind es in erster Linie die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen. Wir müssen hier wieder auf das Siloxen zurückgreifen, aus dessen Verhalten sich der Permutoidbegriff herauskristallisiert hat.

Ein Maß für den Zerteilungsgrad eines Adsorbens ist seine innere Oberfläche. Eine meßbare Größe, die zu der inneren Oberfläche in direkter Beziehung steht, ist die bei festgesetzten Konzentrationen und Temperaturen adsorbierte Menge eines Adsorptivs. Bei den gebräuchlichen Adsorbentien hängt die Oberflächenentwicklung und damit die adsorbierte Menge bekanntlich sehr von den Herstellungsbedingungen des Adsorbens ab. Permutoidstrukturen eines reinen Stoffes müssen aber unabhängig von der Vorgeschichte den gleichen, nämlich maximalen Zerteilungsgrad besitzen und deshalb auf gleiche Massen berechnet identische Adsorptionsisothermen mit Gasen und gelösten Stoffen geben.

Zwei Siloxenpräparate, eines bei Zusatz von Äthylalkohol, das andere bei Zusatz von Propylalkohol hergestellt, wurden als Adsorbentien verwendet. Beide schauen vollkommen verschieden aus; ersteres besteht aus kristallinen, scharf begrenzten Blättchen, letzteres aus kleinsten undeutlichen Flöckchen (siehe S. 4, Fig. 8 und 9). Chemisch sind beide Proben identisch. Von beiden wurden Adsorptionsisothermen mit Buttersäure aufgenommen. Die beiden Isothermen fallen in eine gemeinsame Kurve zusammen (Fig. 10). Dieses Verhalten ist sehr bemerkenswert und charakteristisch für die Permutoidstrukturen, es ist ein unmittelbarer Ausdruck ihres maximalen inneren Zerteilungsgrades.

Fig. 10. Adsorptionsisothermen von Buttersäure an zwei verschieden hergestellten Siloxenpräparaten (⊕ in Äthyl-, ○ in Propylalkohol) bei 0° C.

Permutoidstrukturen ermöglichen es, die molare Adsorption zu messen, denn die gesamte in einem Gramm Mol enthaltene Substanz ist dem Adsorptiv zugänglich. Unter einem Gramm Mol Siloxen verstehen wir die Menge in Grammen, die der in den Elementarnetzen periodisch sich wiederholenden, chemisch abgrenzbaren Einheit $Si_6H_6O_3$ entspricht. Hier würde man auf unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen, wenn man den Molekülbegriff auf die einzelnen elementaren Netze anwenden wollte.

Nachdem die Wasserstoffatome im Siloxen stufenweise durch die verschiedensten Liganden unter Erhaltung der Permutoidstruktur substituiert werden können, ist die Möglichkeit gegeben, vergleichend den Einfluß der Art und Anzahl verschiedener Gruppen auf Adsorptionsgleichgewichte zu messen (10). Siloxen verhält sich gegenüber Kohlenwasserstoffen (CH_4, C_2H_6 und C_3H_8) als chemisch einheitliches Adsorbens mit nur einer Art adsorptiv wirksamer Bindungsstellen. Die Isothermen folgen der Massenwirkungsbe-

ziehung für ein einfaches Dissoziationsgleichgewicht

$$\left(\frac{[A_s - A] \cdot P}{[A]} = K\right)$$

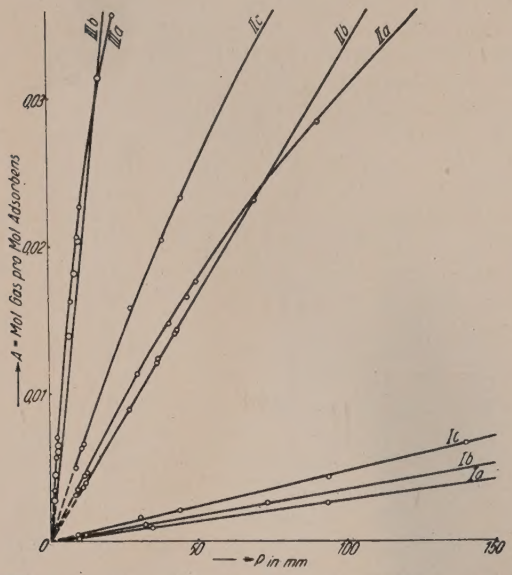


Fig. 11. Anfangsteile der Adsorptionsisothermen von Methan Ib, Äthan IIb und Propan IIIb an Siloxen; Methan Ia, Äthan IIa und Propan IIIa an Monobromsiloxen; Methan Ic, Äthan IIc an Tribromsiloxen.

wobei A_s die Zahl der pro Mol Siloxen maximal adsorbierbaren Gasmoleküle beim Sättigungsdruck bedeutet, A die Anzahl der bei dem Gleichgewichtsdruck P adsorbierten Gasmoleküle und $A_s - A$ die Zahl der beim Druck P noch unbesetzten Bindungsstellen. Fig. 11 gibt einen Ausschnitt der Isothermen bei niederen Gasdrucken wieder, Tabelle I und II an zwei Beispielen die gefundenen und die nach der Gleichung berechneten Zahlenwerte für die Adsorption von CH_4 und C_2H_6 an Siloxen. Bromsiloxene sind zwar chemisch ebenfalls einheitliche Verbindungen, bezüglich der Adsorption verhalten sie sich aber

Tabelle I. Methan an Siloxen.

P in mm	A in Mol gemessen	A ber. $A_s = 0{,}75$	$A/P \cdot 10^5$
9,714	0,0003281	0,0003419	3,378
32,015	0,001117	0,001125	3,489
73,138	0,002573	0,002566	3,518
171,484	0,005992	0,005990	3,494
288,887	0,010112	0,010036	3,500
441,150	0,01526	0,015218	3,459
529,175	0,018127	0,018181	3,426
609,329	0,020801	0,020857	3,414

Tabelle II. Äthan an Siloxen.

P in mm	A in Mol gemessen	A ber. $A_s = 0{,}3562$	$A/P \cdot 10^5$
8,620	0,002893	0,002951	33,56
11,094	0,003724	0,0037905	33,57
11,805	0,003961	0,0040306	33,55
26,686	0,008904	0,008983	33,57
36,439	0,012058	0,012155	33,09
36,446	0,012365	0,012157	33,93
42,584	0,014145	0,014123	33,22
42,821	0,014301	0,014198	33,40
69,343	0,023228	0,022438	32,73
124,85	0,038779	0,038460	31,06
125,857	0,038909	0,038738	30,91
175,81	0,051818	0,051870	29,47
182,25	0,052481	0,052270	28,80
250,977	0,068867	0,069709	27,44
384,40	0,095464	0,096705	24,63
493,88	0,117796	0,115330	23,85

als inhomogene Adsorbentien, mit verschieden stark wirksamen Bindungsstellen.

Die eben nur kurz angedeuteten exakten Messungen heben die quantitative Bedeutung des Permutoidbegriffes hervor. Dasselbe gilt im besonderen Maße auch für das chemische Verhalten der Permutoidstrukturen.

Chemische Umsetzungen in Permutoidstrukturen.

Von besonderem Interesse sind vorerst diejenigen Reaktionen in Permutoidstrukturen, bei denen die Elementarnetze und Ketten ohne Aufhebung ihres inneren Zusammenhaltes quantitativ chemisch verändert werden. Beim Siloxen und seinen Derivaten finden wir eine reiche Auswahl solcher Reaktionen (11). Das Siloxen enthält zwei Arten wirksamer Gruppen, SiH und Si—Si. Besonders sauber können die sechs vorhandenen Wasserstoffe stufenweise durch andere Gruppen, wie Halogen, OH, NH_2, Amine, Säurereste u. a., ohne Änderung der Struktur ersetzt werden. Umsetzungen wie

$$Si_6H_6O_3 + HBr \rightarrow Si_6H_5O_3Br + H_2,$$
$$Si_6H_6O_3 + 3\,Br_2 \rightarrow Si_6H_3O_3Br_3 + 3\,HBr$$

oder Hydrolyse und Aminolyse dieser Verbindungen zu den entsprechenden Oxy- und Aminosiloxenen verlaufen fast augenblicklich quantitativ. Dieser Umstand war es, der zuerst meine Aufmerksamkeit auf die Besonderheit dieser festen Strukturen lenkte und zur Annahme eines extremen Zerteilungsgrades bis zu moleküldicken Lamellen führte. Die Diffusion der Reagenzien zu den Reaktionsorten schreitet nur in Richtung der Netze vorwärts. Das kann man sehr schön beim

Herauslösen der durch Reduktion zwischen den Netzen ausgeschiedenen Metalle mit Säuren beobachten (1). Das Siloxen ist ein so starkes Reduktionsmittel, daß alle Metalle, welche nicht rasch das Wasser zersetzen, also z. B. Kobalt, Nickel, Zinn und alle elektronegativeren, ausgeschieden werden. Diese Ausscheidungen führen, wie die Farben zeigen, über kolloide Zerteilungszustände bis zu kompakten Metallblättchen, die bei edleren Metallen nach Herauslösen der Siliziumverbindung mittels Flußsäure als Abguß der Permutoidstruktur erhalten bleiben. Unlösliche feste Reaktionsprodukte verbleiben am Ort ihrer Ausscheidung in den Strukturen, wobei besondere topochemische Bildungsformen auftreten.

Die Si—Si-Bindung vermag Sauerstoff und Chlor zu addieren oder mit Wasser oder Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung zu reagieren, wobei mehrwertige Liganden, wie O und NH, Brücken unter Verfestigung der Netze zwischen den Siliziumatomen bilden, während einwertige, wie Cl, OCH_3 u. a., sich unter Auflösung der Si—Si-Bindungen und damit der Netze anlagern. Bei der Einwirkung von Chlor entstehen flüchtige bis feste Oxychloride, mit Ammoniak und Alkohol flüssige bis feste Kieselsäureester. Laugen lösen die Struktur unter Silikatbildung auf und Flußsäure führt das Siloxen in Kieselfluorwasserstoffsäure über.

Von Interesse für die Aufklärung von Permutoidstrukturen sind die den Siloxenarbeiten nachfolgenden Untersuchungen von H. Thiele (12) und von U. Hofmann (13) über den chemischen und morphologischen Bau der Graphitsäure. Thiele hat die rein chemische und kolloidchemische Seite des Problems eingehend bearbeitet. U. Hofmann ging von der Röntgenanalyse der Strukturen aus. Trotz der bisher noch nicht ganz geklärten Mannigfaltigkeit der unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnenen Farbvarietäten konnte Thiele analytisch die konstante Zusammensetzung $C_6(OH)_3$ für die Graphitsäure, weitgehend unabhängig von dem Wege auf dem sie gewonnen wurde, ermitteln. Diese Formel steht im besten Einklang mit den chemischen und kolloiden Eigenschaften der Graphitsäure. Die Verbindung bildet ein Netzpermutoid von saurem Charakter, ihre Salze vermögen ähnlich den Permutiten Kationen auszutauschen. Durch Reduktionsmittel, wie Fe^{II}, Sn^{II}, Hydrazin, kann sie wieder zu Graphit reduziert werden. Sie ist hydrophil und ist reversibel bis zur Auflösung (vielleicht bis zu den Elementarlamellen) quellbar. Die leicht deformierbaren Elementarnetze bilden bei raschem Ausflocken aus der Lösung amorphe Klumpen, bei langsamem gerichtete hautartige Ausscheidungen.

Hofmann hat sich ganz besonders mit Röntgenuntersuchungen über den Bau der Netze und den Öffnungsgrad der Strukturen befaßt und dadurch zur quantitativen Erfassung der Struktur der Graphitsäure viel beigetragen[2]).

In morphologischer Hinsicht ergänzen sich die Untersuchungen U. Hofmanns und H. Thieles sehr schön, in chemischer Hinsicht ist aber die Deutung der Graphitsäure durch U. Hofmann nicht mit der Thieles zu vereinen. Ersterer findet keine einheitliche stöchiometrische Zusammensetzung der Graphitsäure, die er als ein Graphitoxyd bezeichnet, in welchem der Sauerstoff im wesentlichen äthylenoxydartig an das 6-Ring-Netz des Graphits gebunden ist.

Die Thieleschen Untersuchungen finden trotz ihrer Sorgfalt und Vielseitigkeit wenig Berücksichtigung. Meines Wissens ist Thiele bisher kein Fehler in der analytischen Ermittlung der Graphitsäureformel nachgewiesen worden, so daß dieselbe unverändert zur Diskussion steht.

Die chemisch morphologische Betrachtungsweise ist in besonderem Umfange in das vielseitige Gebiet der organischen hochmolekularen Stoffe eingeführt worden. In zusammenfassenden Büchern (2, 4) ist es so ausführlich behandelt, daß hier nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Energieumwandlungen in Permutoidstrukturen.

Die von Siloxenverbindungen absorbierte Lichtenergie und die in den Elementarnetzen durch Oxydation freiwerdende Energie veranlassen die Bildung höherquantiger Zustände, deren Energie in verschiedenster Weise innerhalb der Netze umgewandelt werden kann, und dadurch Anlaß zu schönen bedeutungsvollen Erscheinungen gibt.

Die Lichtabsorption ist bisher nicht gemessen worden, die Änderungen durch Substitution der Wasserstoffatome im Siloxen sind aber augenfällig an den intensiven Farben zu erkennen, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

$Si_6H_6O_3$	farblos
$Si_6H_5O_3Br$	sehr schwach grünlich
$Si_6H_4O_3J(CH_3COO)$	gelb

[2]) Röntgenuntersuchungen sind auf dem Gebiet der Permutoidstrukturen sehr aufschlußreich, und ich möchte deshalb nicht unterlassen, auf die ersten Untersuchungen solcher Art durch R. O. Herzog und Londberg hinzuweisen, die das Durchreagieren von Zellulosefasern zum Gegenstand hatten (14).

$Si_6H_3O_3Br_3$	grünlichgelb
$Si_6H_2O_3Br_4$	gelb
$Si_6O_3Br^6$	orangegelb
$Si_6H_5O_3(OH)$	gelb
$Si_6H_4O_3(OH)_2$	braunrot
$Si_6H_3O_3(OH)_3$	rot
$Si_6H_2O_3(OH)_4$	braunviolett
$Si_6O_3(OH)_6$	schwarz

Den Oxyverbindungen gleichen äußerlich vollkommen die Aminoverbindungen. Sie sind besonders vielseitig umsetzungsfähig und deshalb der Schlüssel für den weiteren Ausbau der Siloxenchemie. Die aus ihnen leicht durch Einwirkung anorganischer und organischer Säuren herstellbaren Siloxen-Säureverbindungen sind im großen und ganzen den Siloxenhalogenverbindungen vergleichbar. Die ganze Abwandlung der Farben der Oxyverbindungen vom zartesten Grünlichgelb über Gelb, Orange, Rot, Violettrot, Braunviolett bis Schwarz ist vorbildlich schön in kontinuierlichem Verlauf bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Siloxen zu beobachten, die langsam bis zur vollständigen Substitution der Wasserstoffatome durch 6 Hydroxylgruppen führt.

$$Si_6H_6O_3 + 6\ H_2SO_3 \rightarrow Si_6O_3(OH)_6 + 6\ H_2SO_2.$$

Sobald in den Siloxenring auch nur an einer Stelle durch Oxydation eine Sauerstoffbrücke zwischen eine Si—Si-Bindung tritt, verschiebt sich die Absorption ins unsichtbare Gebiet, die Substanzen bleichen aus.

Der Siloxenring ist ein Chromophor, obschon er keine Doppelbindungen wie der Benzolring enthält[3]). Die Auxochrome ordnen sich nach ihrer Wirksamkeit in gleicher Weise wie bei den aromatischen Verbindungen. Besonders farbvertiefend wirken Hydroxyl- und Aminogruppe, weniger die Halogene und Säurereste. Es ist verwunderlich, daß ein Ring aus sechs einfach gebundenen Siliziumatomen Chromophor ist, wenn auch die Si—Si-Bindung nicht mit der C—C-Bindung zu vergleichen ist; erstere ist viel weniger fest. Vielleicht ist die auffallend starke Absorption substituierter Siloxene im Sichtbaren aber auch durch die Verknüpfung der Siloxenringe zu einem Netz mitbedingt. Sie erinnert etwas an die starke Farbvertiefung bei Elementen durch polymorphe Netz- oder Kettenanordnungen der Atome, wie wir sie bei den Netzen von Graphit und schwarzem Phosphor und bei den Ketten des grauen Selens und des dunklen plastischen Schwefels finden.

Die Lichtabsorption führt zu Anregungszuständen, deren Energie zum Teil wieder in Form von Licht als Fluoreszenz emittiert wird. Mit zunehmender Substitution verschiebt sich die Fluoreszenz nach längeren Wellen. Bei den Oxy- und Aminoverbindungen von grün über gelb und orange nach rot. Durch das Ausbleichen der Oxysiloxene bei Belichtung im Wasser vermindert sich die Konzentration und der Zusammenhang farbgebender Ringe, die Fluoreszenz verschiebt sich dabei, in umgekehrter Reihenfolge wie bei der Substitution, nach kürzeren Wellenlängen.

Es ist begreiflich, daß in einem geordneten Netz leicht anregbarer Atomgruppierungen jede Energieeinwirkung sich leicht im Netz fortpflanzt und deshalb in derartigen Permutoidstrukturen ganz bevorzugt Erscheinungen auftreten, die auf Energieübertragung beruhen. Durch Energiezufuhr ausgelöste exotherme Reaktionen breiten sich meist rasch in den Netzen aus. Näher untersucht ist die durch Licht und chemische Reaktionen ausgelöste Halogenierung des Siloxens durch organische und anorganische Halogenverbindungen (15). Greifen wir eine der SiH-Bindungen aus dem Siloxen heraus und bezeichnen wir die Halogenverbindung mit RX, dann ist der Vorgang kurz formuliert:

$$SiH + RX \rightarrow SiX + RH.$$

Im Dunkeln ist die Geschwindigkeit solcher Halogenierungen meist unmeßbar klein, im Licht verlaufen sie rasch. Die im Siloxen immer vorhandenen, gerade noch durch Fluoreszenz nachweisbaren Spuren von Oxyverbindungen genügen, die Halogenierung für das sichtbare Licht zu sensibilisieren. Da bei dieser Reaktion farbige Umsetzungsprodukte entstehen, primär Halogensiloxene, oder in Gegenwart von Wasser oder Ammoniak sekundär durch Hydrolyse oder Aminolyse, die viel intensiver farbigen Oxy- oder

[3]) In neuerer Zeit sind von R. Schwarz und A. Pflugmacher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 1062 (1942) farbige Siliziumverbindungen $(SiCl)_x$, $(SiJ)_x$ und Umwandlungsprodukte derselben aufgefunden worden. In Analogie zu den farbigen Kohlenstoffverbindungen wie den Karotinen führen Schwarz und Pflugmacher die Farbigkeit ihrer Siliziumverbindungen auf eine Häufung konjugierter Siliziumdoppelbindungen in hochmolekularen Ketten zurück. Ob man für diese Halogenverbindungen nicht auch eine ringförmige Anordnung der Siliziumatome wie in Fig. 1 mit je einem Halogenatom an jedem Silizium in Erwägung ziehen könnte? Sie wäre in bester Übereinstimmung mit der schuppigen Struktur dieser Verbindungen und würde die Annahme von Doppelbindungen des Siliziums nicht nötig machen. Farbigkeit bei Siliziumverbindungen braucht, wie die Ringstruktur der intensiv farbigen Siloxenderivate zeigt, nicht an die Gegenwart von Siliziumdoppelbindungen gebunden zu sein. Im Ring der Siloxenderivate sind anscheinend bereits stark gelockerte Elektronen vorhanden.

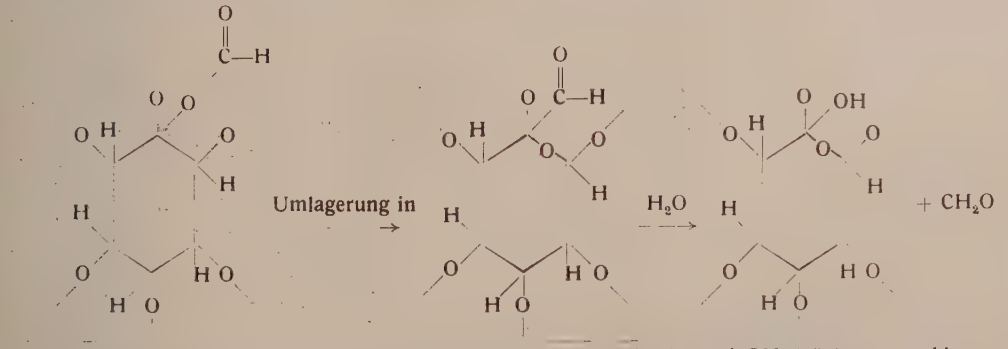
Aminosiloxene, so folgt daraus eine Autosensibilisierung, die eine besonders große Geschwindigkeitszunahme im Verlauf der photochemischen Reaktion bewirkt. Die Geschwindigkeit ist auch von der Art des gebundenen Halogens abhängig; Brom ist am wirksamsten, weniger Jod und in noch viel geringerem Maße Chlor.

Besonders anschaulich führt der folgende Versuch die ungemein rasche Ausbreitung der Photohalogenierung (und nachfolgenden Hydrolyse) in Siloxennetzen vor Augen: Ein Brei von farblosem Siloxen in einer Lösung von Bromoform und etwas Wasser in Alkohol wird nur einen Augenblick mit einem Streichholz belichtet. Sofort färbt sich die dem Licht zugekehrte Seite infolge weitgehender Substitution violettrot.

Lichtabsorption ist nicht die einzige Möglichkeit, Energie zuzuführen, ebensogut kann Energie auch durch einen chemischen Vorgang innerhalb der Netze an einzelnen Stellen freigemacht werden und Reaktionen auslösen. Die durch Sauerstoff ausgelöste Bromierung des Siloxens mit Bromoform unter Lichtausschluß führt den Ablauf einer derartigen induzierten Reaktion eindrucksvoll vor Augen. Bromoform reagiert im Dunklen, in absolut sauerstofffreier Atmosphäre (unter 0,001 mm O_2) praktisch nicht mit Siloxen. In einer Atmosphäre, die nur etwa 0,01 mm O_2-Druck enthält, befindet sich das Siloxen in dauernder, sehr langsamer Oxydation. (Durch die dabei erfolgende Bildung von Si—O—Si-Brücken werden bei dieser Oxydation nach kalorimetrischen Messungen pro Mol eingelagertem O_2 200 Kal. frei.) Bringt man im Dunkeln rasch Bromoform an die in Oxydation befindlichen Netze, dann reagieren diese stürmisch unter starker Erhitzung und bilden sogleich gelbe hochbromierte Siloxene.

Ein weiteres sehr drastisches Beispiel einer Reaktionsfortpflanzung in der permutoiden Netzstruktur, ausgelöst durch einen geringen, energieliefernden Stoffumsatz, ist die Einwirkung von Sauerstoff auf trockenes Hexaoxysiloxen. Die Verbindung explodiert bei Sauerstoffzutritt.

Verbindungen des Siloxens, in denen der Wasserstoff durch sauerstoffhaltige Liganden substituiert ist, neigen ganz allgemein zu einer inneren Umwandlung, deren Geschwindigkeit je nach Art und Anzahl der Liganden bis zur Explosion gesteigert sein kann (16)[4]. Man beobachtet dies besonders bei den Oxysiloxenen und den Azylderivaten derselben, die sich von leichter reduzierbaren Säuren, wie Schwefelsäure, schweflige Säure u. a., ableiten. Diese Gruppen wirken ähnlich wie Nitrat, Chlorat, Nitrogruppen und andere in organischen Verbindungen. Die innere Oxydation bedarf bei schwerer reduzierbaren Säuren, wie Ameisensäure und Karbamidsäure, einer länger währenden Energiezufuhr durch Belichten oder Sauerstoffeinwirkung. Die Verfolgung solcher langsam verlaufenden Vorgänge hat zur Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktionen geführt (17). Er besteht in einer intramolekularen Umlagerung, bei welcher die Si—Si-Netzbindungen unter Reduktion der sauerstoffhaltigen Liganden zu Si—O—Si-Bindungen oxydiert werden. Die reduzierten Liganden können nach der Umsetzung hydrolytisch abgespalten und bestimmt werden.



[4]) Dieses Verhalten wird auch bei anderen Siliziumverbindungen, die gleichzeitig Si—Si-Bindungen und OH-Gruppen enthalten, wie bei der Silikoxalsäure und Silikomesoxalsäure beobachtet. Um so verwunderlicher erscheint das Verhalten des von R. Schwarz und A. Pflugmacher, loc. cit., S. 8, neuerdings gefundenen hochmolekularen Hydrolysenproduktes $H_4Si_2O_3$ des $(SiJ)_x$, für welches eine Strukturformel mit fortlaufender Siliziumkette, die gleichzeitig H und OH trägt, vorgeschlagen wird. Thermische Umwandlungen dieses Hydrolysenproduktes führen nach den Angaben der Verfasser bei stufenweisem Erhitzen bis gegen 500° C unter stufenweiser Abspaltung von Wasserstoff zu definierten Oxy- und Oxoverbindungen ohne innere oxydative Veränderung der Siliziumkette. Dieser Vorgang ist kaum in Beziehung zu den bisherigen Ergebnissen der Siliziumchemie zu bringen.

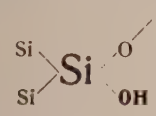
So erhält man durch langes Belichten oder durch dauernde Einwirkung geringer Sauerstoffmengen und nachfolgender Hydrolyse des Reaktionsproduktes aus Formiatosiloxen Formaldehyd, aus Benzoatosiloxen Benzaldehyd, aus Karbamatosiloxen (dargestellt aus Aminosiloxen und Kohlendioxyd) Blausäure.

Einleitend ist die quantitative Bedeutung des Begriffs Permutoid im Hinblick auf die Zugänglichkeit der die Struktur aufbauenden Gruppen gegenüber Fremdstoffen hervorgehoben worden. Das bedeutet aber nicht gleichzeitig, daß die Permutoidstrukturen aus chemisch einheitlich zusammengesetzten Netzen oder Fäden bestehen müssen, in denen sich bestimmte Atomanordnungen wie in Kristallen streng periodisch wiederholen. Wir brauchen nur die im letzten Abschnitt besprochenen photochemischen und induzierten Umsetzungen zu betrachten. Diese führen zu keinen einheitlichen Reaktionsprodukten. Es entstehen Netze, die stellenweise mehr oder minder weitgehend substituiert sind und in welchen die Netze oft selbst infolge oxydativer Einflüsse ganz unregelmäßig durch Si—Si- und Si—O—Si-Brücken geknüpft sind. Die Ordnung erscheint in chemischem wie kristallographischem Sinne aufgehoben, an der permutoiden Struktur hat sich aber dabei nichts geändert, sie bleibt durch alle diese Änderungen hindurch erhalten. In der Permutoidstruktur des Siloxens können die Netze unter Beibehaltung der Struktur über endlose Zwischenstufen, d. h. so gut wie kontinuierlich, in die einer Glimmerkieselsäure übergehen. Wir sehen hier eine Mannigfaltigkeit in der chemischen Zusammensetzung auftreten, wie sie weder bei Kristallen noch bei Flüssigkeiten oder Gasen gefunden wird. Es ist doch schon praktisch vorgekommen, daß bei bestimmten Umsetzungen, an denen schweflige Säure und Azetylchlorid beteiligt waren, substituierte Siloxene mit teilweise oxydiertem Netz entstanden, die als Wasserstoffsubstituenten gleichzeitig Chlor, Hydroxyl, die Reste der schwefligen Säure und der Essigsäure enthielten. Es sind da kaum Grenzen gesetzt.

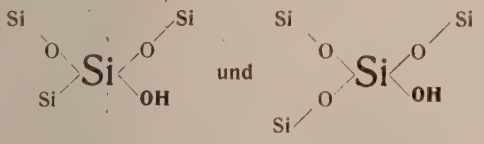
Wir entfernen uns hier von der klassischen Chemie. Die Begriffe Molekül und stöchiometrische Zusammensetzung sind nicht mehr anwendbar. Auch der Begriff Makromolekül ist nicht imstande, diese chemisch inhomogenen Netze mit den Molekülvorstellungen der Chemie zu verknüpfen. Man wird es kaum für zweckmäßig halten, unendlich viele Molekülarten von beliebig variierbaren Größen und Zusammensetzungen in diesen Elementarnetzen zu sehen. Der Molekülbegriff der Chemie verliert hier seine Bedeutung. Für die chemische Beschreibung bleiben wesentlich die Angaben über Art, Anzahl und Verknüpfung bestimmter Atomgruppierungen, die für das chemische und sonstige Verhalten von Bedeutung sind. Der Sinn analytisch quantitativer Angaben solcher Gruppen bleibt aber erhalten, weil sie quantitativ in Wechselwirkung mit Fremdmolekülen treten können. Man muß sich auch bei vielen organischen Permutoiden, insbesondere biologischen, oft nur mit solchen Angaben begnügen. Man könnte Strukturen, bei denen die chemische Zusammensetzung der Elementareinheiten so außerordentlich variierbar und jedes Netz individuell aufgebaut ist, als „individuelle Permutoidstrukturen" bezeichnen. Es handelt sich dabei nicht um unreine Stoffe oder um Stoffgemische, sondern um eine besondere Möglichkeit chemischer Mannigfaltigkeit durch gleichzeitige räumliche Festlegung verschiedenster wirksamer Gruppen in einer geformten Struktur.

An dem Beispiel des Silikons sollen einige Eigenschaften und Vorgänge in individuellen Permutoidstrukturen besprochen werden. Silikon entsteht durch Einwirkung kalter rauchender Salzsäure auf $CaSi_2$ im Dunklen und nachfolgendem Auswaschen mit Eiswasser. So erhielt es F. Wöhler in Form lebhaft orangefarbiger Blättchen. Der erste Schritt bei dieser Reaktion ist das Auftreten von Siloxen, welches im status nascendi sekundär durch die Salzsäure teilweise chloriert wird. Das Eiswasser bewirkt Hydrolyse, an Stelle des Chlors treten OH-Gruppen. Diese Oxysiloxen-haltigen Siloxennetze erleiden durch längere Wassereinwirkung eine allmähliche Oxydation unter Ersatz von Si—Si-Bindungen durch Si—O—Si-Brücken. Das Silikon ist demnach keine einheitliche Verbindung, und jede Änderung der Darstellungsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffdruck, Licht, Chlorwasserstoffkonzentration, Herabsetzen der Wasserkonzentration durch Zufügen von Alkohol usw.) läßt Silikone mehr oder minder weitgehend veränderter Zusammensetzung entstehen. Je vorsichtiger man arbeitet, um so näher liegt ihre Zusammensetzung der des Siloxens, je heftiger Chlorwasserstoff, Wasser, Sauerstoff und Licht einwirken, um so höher ist der Oxydationsgrad des Silikons. Die Zusammensetzung der Silikone läßt sich so in beliebiger Weise zwischen Siloxen und Kieselsäure abwandeln. Wir können aber ganz charakteristische Typen von Gruppen herausgreifen, die dem Silikon besondere Eigenschaften verleihen: SiH: Hydrophob, schlecht durch Wasser benetzbar, adsorbiert apolar. SiOH: Hydrophil, gut durch

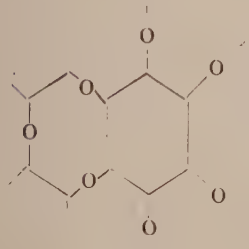
Wasser benetzbar. Diese Gruppe kommt sowohl in den Oxysiloxenen wie auch in den oxydierten Siloxenen vor.



in Oxysiloxenen (gewissermaßen zweifach positiv geladenes Silizium), basisch, tauscht OH reversibel gegen negative Ionen (Säureionen, Ionen saurer Farbstoffe) aus.



in oxydierten Oxysiloxenen (drei- und vierfach positiv geladenes Silizium) sauer, tauscht analog der Kieselsäure Wasserstoffionen gegen positive Ionen (Metallionen, Ionen basischer Farbstoffe) reversibel aus. Si—Si und Si—O—Si bauen das Netz auf.



Der in Sauerstoffionen eingebettete Siliziumsechsring ist Chromophor und Luminophor.

Die Farbe der Silikone hängt von der Anzahl und dem Substitutionsgrad vorhandener Oxysiloxenringe ab. Es fällt auf, daß die Farben der Silikone viel reiner und leuchtender erscheinen als die der chemisch einheitlichen Oxysiloxene. Das liegt zum Teil an der Fluoreszenz, die so intensiv ist, daß die Silikone zu den stärkst fluoreszierenden Stoffen zu zählen sind, besonders dann, wenn sie vorher einige Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht, also noch weiter oxydiert wurden. Vergleicht man diese Fluoreszenz mit der viel unansehnlicheren reiner Oxysiloxene, so kommt man in Analogie zu dem Verhalten von Farbstoffadsorbaten auf den Gedanken, daß im Silikon vielleicht kleinere von oxydiertem Siloxen umgebene Bereiche von Oxysiloxen in Form isolierter Fluoreszenzzentren vorkommen, die für das besondere Lumineszenzverhalten des Silikons verantwortlich sind. Von den Farbstoffadsorpten lumineszieren auch nur solche geringer Konzentration mit großer Intensität. In ihnen sind nach neueren Versuchen (18) Inseln assoziierter Farbstoffmoleküle anzunehmen, die für eine Reihe merkwürdiger Lumineszenzerscheinungen verantwortlich sind. Ein Vergleich der beiden lumineszierenden Systeme, dem reaktionsfähigen Silikon und den Farbstoffadsorpten an nicht reaktionsfähiger Kieselsäure, mag noch etwas näher das Problem der Energieumwandlungen in permutoiden Strukturen beleuchten.

Die Möglichkeiten, beim Silikon Lumineszenz hervorzurufen, sind mannigfaltiger als bei Farbstoffen. Je nach Art der Energieeinwirkung beobachten wir Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Chemilumineszenz, Tribolumineszenz, aber auch Kathodenstrahlen-, Röntgenstrahlen- und Radiumlumineszenz des Silikons (19). Bei tiefen Temperaturen werden die Anregungszustände beständiger, die Anregungsenergie kann gespeichert und nachträglich durch Erwärmen des Silikons wieder in Freiheit gesetzt werden. Solche Phosphoreszenzen werden nicht allein durch vorangehende Lichteinwirkung hervorgerufen. Erregt man beispielsweise eine Probe Silikon durch Zerreiben in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß im Dunkeln, so ist keine Tribolumineszenz zu beobachten. Erst beim Erwärmen wird die aufgespeicherte Anregungsenergie als Tribophosphoreszenz emittiert.

Phosphoreszenz ist eine sehr allgemein verbreitete Eigenschaft von Farbstoffadsorpten. Voraussetzung für ihr Auftreten ist eine Assoziation der Farbstoffmoleküle, die durch Adsorption an Grenzflächen begünstigt wird. Zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz besteht bei den Farbstoffadsorpten eine gesetzmäßige Beziehung $h\nu_{Fl.} > h\nu_{phos.}$ Es ist auch möglich, thermisch die Phospnoreszenz in die Fluoreszenz zu verwandeln (18). Von diesen Gesichtspunkten aus ist das Silikon bisher noch nicht betrachtet worden.

Von besonderem Interesse sind die in den Netzen eingebauten Fluoreszenzzentren als Transformatoren von Licht und chemischer Energie ineinander.

Silikon gibt mit Oxydationsmitteln eine Chemilumineszenz, die so hell ist, daß sie von einer anderen bisher nicht übertroffen wird. Je nach der Fluoreszenz des verwendeten Silikons erscheint das chemische Leuchten rot, orange, gelb, gelbgrün bis grün. Es steht nämlich im direkten Zusammenhang mit der Fluoreszenz und kommt dadurch zustande, daß durch das Oxydationsmittel im Silikonnetz Energie frei wird, die, auf unveränderte Oxysiloxenringe übertragen, diese zur Emission veranlaßt. Ein quantitativer

Nachweis dieses Mechanismus der Energieübertragung im Netz konnte durch eine systematisch synthetisierte Chemilumineszenz erbracht werden, bei der an Stelle der lumineszenzfähigen Oxysiloxene Moleküle fluoreszierender basischer Stoffe an saure SiOH-Gruppen des Silikons adsorbiert werden. Zu diesem Zweck muß man das Silikon vorerst oxydativ ausbleichen, bis es seine Fluoreszenz so weit wie möglich eingebüßt hat. In diesem Zustand wird es in Gegenwart eines gut adsorbierbaren, stark fluoreszierenden basischen Farbstoffes wie Rhodamin oder Echtsäureeosin, oxydiert. Die dabei durch Übertragung der Oxydationsenergie des Netzes auf das daran gebundene Farbstoffmolekül zustande kommende Chemilumineszenz ist wohl ebenso hell wie die des Silikons. Wichtig war der Nachweis, daß das Leuchten tatsächlich vom unveränderten fluoreszierenden Farbstoff stammt. Er wurde durch einen Vergleich der ausphotometrierten Spektren von Chemilumineszenz und Fluoreszenz erbracht, die miteinander übereinstimmen (Fig. 12) (20). Hier wirkt das Farbstoffmolekül als Transformator der bei der Oxydation des Silikonnetzes freiwerdenden Energie in Lichtenergie.

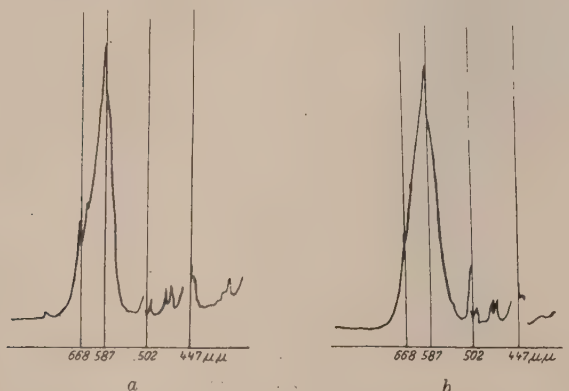


Fig. 12. Echtsäureeosin.
a) Fluoreszenz. b) Chemilumineszenz.

Vorher erwähnte ich im Zusammenhang mit dem Silikon den eigentümlichen Aufbau der Farbstoffadsorpte aus zusammenhängenden Bereichen adsorbierter Farbstoffmoleküle an der Oberfläche des Adsorbens. Das Vorhandensein solcher Farbstoffinseln mußte auf Grund besonderer Sensibilisatorwirkungen und Lumineszenzerscheinungen angenommen werden[5]). In Analogie zum Silikon war zu erwarten, daß durch Oxydation einzelner in einem solchen Assoziationsbereich vorhandener Farbstoffmoleküle, die dabei freiwerdende chemische Energie auf nicht oxydierte Assoziationspartner übertragen und als Fluoreszenz emittiert wird. Tatsächlich beobachtet man recht allgemein bei Einwirkung von verdünntem Ozon auf phosphoreszenzfähige Farbstoffadsorpte schöne, der Fluoreszenz gleichende Chemilumineszenzen (Tabelle III) (21).

Diese Vorgänge in individuellen Permutoidstrukturen greifen auch in die Interessensphäre des Biologischen über. Ich erinnere nur an die Verwertung der bei der Silikonchemilumineszenz gewonnenen Erkenntnisse durch N. Harvey für die Biolumineszenz, bei welcher die an der Luziferase durch Oxydation des Luziferins freigemachte Energie auf einen lumineszenzfähigen Anteil der Luziferase übertragen wird. Die Luziferase wirkt als Katalysator für die Oxydation des Luziferins und als Transformator der dabei freiwerdenden Energie in Licht. In anderer Richtung haben die Versuche über die Sensibilisatorwirkung adsorbierter Farbstoffmoleküle direkt zu bereits fortgeschrittenen Arbeiten (H. Kautsky und Mitarbeiter) über den energetischen Mechanismus der Kohlensäureassimilation am lebenden Blatt geführt. Es ist anzunehmen, daß in den Chlorophyllträgern der Chloroplasten, den grünen Grana, die einen sehr hohen Chlorophyllgehalt aufweisen, das Chlorophyll in permutoiden Strukturen angeordnet ist, so daß alle Chlorophyllmoleküle photochemisch wirksam sein

[5]) Ein phosphoreszierendes Farbstoffadsorpt blitzt unter geeigneten Bedingungen mit Sauerstoff hell in der kürzerwelligen Farbe der Fluoreszenz auf (18). Diese Erscheinung beruht auf der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer langlebiger metastabiler Anregungszustände (ε_2) in einem Bereich assoziierter Farbstoffmoleküle. Wird nämlich einem davon Energie durch ein Sauerstoffmolekül entzogen $\varepsilon_2 + O_2 \rightarrow O_2\varepsilon + q$, dann vermag der Restbetrag q sich mit einem anderen gleichzeitig im selben Bereich anwesenden ε_2-Zustand zu einem normalen energiereichen kurzlebigen ε_1-Zustand zu vereinen, der seine Energie sofort als Fluoreszenz ausstrahlt.

$$\varepsilon_2 + q \rightarrow \varepsilon_1 \rightarrow h\nu fl \quad q \geqq (\varepsilon_1 - \varepsilon_2).$$

Die Sauerstoffempfindlichkeit dieses Vorganges ist außerordentlich. Sie beruht in erster Linie auf der langen Lebensdauer der ε_2-Zustände und der Möglichkeit der Energieübertragung innerhalb der Farbstoffbereiche. Es gelingt mit 2 g Farbstoffadsorpt noch $5 \cdot 10^{-12}$ Mol. Sauerstoff durch das mit Änderung der Lumineszenzfarbe verbundene Aufleuchten nachzuweisen. Dabei ist das molare Verhältnis von Sauerstoff zu adsorbiertem Farbstoff gleich 1:1000000. Dieses Zahlenverhältnis erinnert an die von G. Scheibe im Lauf seiner bedeutungsvollen Untersuchungen über lockere Farbstoffkomplexe festgestellte Empfindlichkeit derselben als Sensibilisatoren, die im Zusammenhange mit der Energiefortleitung in Ketten lockerer Komplexe von Chinolinfarbstoffen stehen (3).

Tabelle III. Chemilumineszenz von Farbstoffadsorbaten mit Ozon.

Verbindung	Fluoreszenz	Chemilumineszenz Farbe	Chemilumineszenz Intensität
Safranin	orangerot	orangerot	sehr stark
Rhodamin B	orangerot	orangerot	sehr stark
Isochinolinrot	orange	orangerot	sehr stark
Indulinscharlach	orange	orange	sehr stark
Rhodamin S	orange	orange	sehr stark
Rhodamin 6 G	orangegelb	gelborgange	stark
Eosin	gelb	orangegelb	stark
Nilblau	rot	gelb	stark
Uranin	gelbgrün	gelbgrün	schwach
Euchrysin	gelbgrün	gelbgrün	schwach
Trypaflavin	grün	grün	sehr schwach
Oxypyrentrisulfosäure	grün	grün	sehr schwach
Acridingelb	grün	grün	sehr schwach
Benzoflavin	grün	grün	sehr schwach
Umbelliferon	grün	nicht erkennbar	noch feststellbar
Triphenylpyryliumchlorid	blau	nicht zu beobachten	

können. In welcher Anordnung das Chlorophyll vorliegt, in den Ketten der Scheibeschen lockeren Farbstoffkomplexe oder als irgendwie anders gestaltete Anlagerung in einer Struktur, die etwa aus Eiweiß besteht, läßt sich bisher trotz vieler darauf gerichteter Untersuchungen noch nicht endgültig entscheiden.

Die im Laboratorium in kurzen Zeiten hergestellten individuellen Permutoidstrukturen stehen natürlich nicht auf gleicher Stufe wie die in einer langen Entwicklung unter Auslese gestalteten Permutoidstrukturen des Lebendigen. Die letzteren weisen trotz ihrer großen Mannigfaltigkeit eine innere gesetzmäßige Ordnung auf und mit dem Wachstum und der Vermehrung wiederholen sich diese Strukturen gleichartig unzählige Male. Man möchte sie gegenüber den individuellen Permutoidstrukturen als „organisierte Permutoidstrukturen" besonders hervorheben. Im Vordergrund des Interesses steht heute die Struktur des Protoplasmas, die sicher als Permutoidstruktur aufzufassen ist. Kristalline Mizellen findet man eigentlich nur bei Gerüst- und Reservestoffen. Die Permutoidstrukturen der zusammengesetzten Eiweiße bilden einerseits das formgebende Prinzip des Protoplasmas (22), andererseits gibt die Vielfalt der in ihnen enthaltenen, sich offen darbietenden Gruppen Gelegenheit zu katalytischen Umsetzungen und Energieverwandlungen des Stoffwechsels, die sich auf kleinsten Raum zusammengedrängt gleichzeitig an räumlich getrennten Reaktionsorten abspielen und geordnet ineinandergreifen können.

Zusammenfassung.

An Hand des Siloxens und seiner Derivate wird der Begriff der Permutoidstrukturen erläutert und auf seine Bedeutung für die hochmolekularen anorganischen und organischen Stoffe und für biologische Strukturen hingewiesen.

Permutoide sind mehr oder minder geordnete Strukturen, die aus eindimensionalen Ketten, zweidimensionalen Netzen oder dreidimensionalen Gerüsten so sperrig aufgebaut sind, daß Gase und Flüssigkeiten sie zu durchdringen vermögen und die gesamten Gruppen der sie aufbauenden Elementarketten, Netze oder Gerüstbausteine mit Fremdmolekülen in Wechselwirkung treten können.

Permutoide können einerseits durch Abbau von Kristallgittern wie Schicht- und Fasergitter oder durch Aufbau aus Elementarketten und Netzen hochmolekularer Stoffe entstehen. Die Permutoidstrukturen sind vielfach sehr modulationsfähig. Der Ordnungs- und Öffnungsgrad kann durch Quellung und Entquellung oder durch Zugabe von geeigneten Fremdstoffen bei ihrer Herstellung verändert werden. Unabhängig davon ist der innere maximale Zerteilungsgrad des betreffenden Stoffes in einer Permutoidstruktur. Beim Siloxen wurde dies durch quantitative Adsorptionsmessungen nachgewiesen. Es ergab sich ferner daraus die Möglichkeit, die Adsorption in Beziehung zur molaren Oberfläche und den Einfluß von Substituenten auf die molare Adsorption von Siloxen und seinen Derivaten zu bestimmen.

Chemische Umsetzungen verlaufen in Permutoidstrukturen oft mit großer Geschwindigkeit quantitativ unter Bildung stöchiometrisch zusammengesetzter einheitlicher Verbindungen. Das Siloxen und seine mannigfachen Derivate sind das anschaulichste Beispiel dafür. Durch Licht oder induzierende Reaktionen ausgelöste exo-

therme Umsetzungen breiten sich meist rasch in den Elementarketten oder Netzen der Permutoide aus. So erklären sich die rasch verlaufenden Halogenierungen des Siloxens mit Halogenverbindungen im Licht und in Gegenwart von Sauerstoffspuren und auch die Explosionen von Oxysiloxen und von Verbindungen des Siloxens mit Sauerstoffsäuren in Anwesenheit von Sauerstoff.

Der Siloxenring ist ein Chromophor und Gruppen wie OH, NH_2 u. a. wirken als Auxochrome. An den farbigen Siloxenderivaten beobachtet man eine Fülle von Lumineszenzerscheinungen. Sie sind Energietransformatoren und vermögen Lichtenergie in chemische Energie und auch umgekehrt chemische Energie, wie sie bei der Oxydation der Elementarnetze frei wird, unter heller Chemilumineszenz in Licht zu verwandeln. Es gelingt auch, fluoreszierende Farbstoffmoleküle an nicht lumineszenzfähige Netze reaktionsfähiger Siloxenabkömmlinge zu binden und durch Oxydation der Siliziumverbindung die charakteristischen Fluoreszenzspektren der Farbstoffe als Chemilumineszenz zu erhalten.

Eine wesentliche Erweiterung des Permutoidbegriffs ist der der individuellen Permutoide. Er wird am Silikon erläutert. Die Permutoidstruktur des Silikons enthält Elementarlamellen, die nicht wie viele hochmolekulare Stoffe aus einer geordneten Vielheit chemisch gleichartiger Gruppen bestehen, sondern in jedem Flächenelement eine individuelle chemische Zusammensetzung besitzen. Hierdurch kann eine besondere, örtlich festgelegte chemische Mannigfaltigkeit verschiedener wirksamer Gruppen in einer Permutoidstruktur erreicht werden. Dieser Umstand ist von Bedeutung für die katalytischen Umsetzungen und Energieumwandlungen im biologischen Stoffwechsel, die sich auf engsten Raum im Plasma zusammengedrängt in großer Mannigfaltigkeit gleichzeitig an räumlich getrennten Orten abspielen und geordnet ineinander greifen.

Schrifttum.

1. H. Kautsky, Z. anorg. allg. Chem. **1921**, 117; H. Kautsky und G. Herzberg, Z. anorg. allg. Chem. **1924**, 139; H. Kautsky und G. Herzberg, Z. anorg. allg. Chem. **1925**, 147.
2. K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie, Bd. 2 (Leipzig 1940).
3. G. Scheibe, Z. Elektrochem. **47**, 73 (1941).
4. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. Die Wissenschaft, Bd. 93, 2. Auflage (Braunschweig 1941).
5. J. Böhm und O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 152 (1927).
6. Th. Lieser, Kolloid-Z. **81**, 234 (1937).
7. W. Kuhn, Angew. Chem. **51**, 641 (1938).
8. H. Kautsky und H. Zocher, Z. Physik **9**, 267 (1922).
9. H. Kautsky und G. Blinoff, Z. physik. Chem., Abt. A. **1928**, 497.
10. H. Kautsky und E. Gaubatz, Z. anorg. allg. Chem. **191**, 382 (1930); H. Kautsky und F. Greiff, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 124 (1938).
11. H. Kautsky, Z. Elektrochem. **1926**, 32; H. Kautsky und A. Hirsch, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 1 (1928).
12. H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 145 (1930); Kolloid-Z. **56**, 130 (1931); **80**, 1 (1937); Trans. Faraday Soc. **34**, 1033 (1938).
13. U. Hofmann, Graphit und Graphitverbindungen Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **1939**, 18. Dasselbst ausführliche Literaturangaben.
14. H. O. Herzog und G. Londberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 329 (1924).
15. H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 197 (1925).
16. H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **173**, 115 (1928).
17. H. Kautsky und A. Hirsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1610 (1931).
18. H. Kautsky und H. Merkel, Naturwiss. **27** (1939); H. Merkel, Diss. (Leipzig 1940); H. Kautsky und G. O. Müller, Naturwiss. **29** (1941); G. O. Müller, Diss. (Leipzig 1941).
19. H. Kautsky und H. Zocher, Z. Physik **9**, 267 (1922); H. Kautsky und H. Zocher, Naturwiss. **11**, 195 (1923).
20. H. Kautsky und O. Neitzke, Z. Physik **31**, 60 (1925); H. Kautsky, Z. physik. Chem. **120**, Oxford-Band (1926).
21. H. Kautsky und G. O. Müller, Naturwiss. **30** (1942).
22. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938).

Mitteilung aus der Osram G. m. b. H., KG., Berlin
und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt.

Oxydation von Metallpulvern bei übermikroskopischen Untersuchungen.

Von Richard W. Schmidt (Berlin). (Eingegangen am 7. Oktober 1942)

Die Schädigungen, welche im Übermikroskop an den zu untersuchenden Präparaten auftreten können, sind bisher im wesentlichen auf drei Ursachen zurückgeführt worden: Erstens auf die Ionisierung durch den Elektronenstrahl, welche im allgemeinen eine Abtötung der untersuchten lebenden Substanz herbeiführt, zweitens auf das Hochvakuum, das vor allem bei organischen Objekten durch Austrocknung Veränderungen hervorzurufen vermag, und drittens auf die Erwärmung, welche durch Absorption und Abbremsung der Elektronen im Objekt entsteht. Diese Erwärmung kann bei dichten und dicken Präparaten Temperaturerhöhungen auf 1000° C und mehr zur Folge haben[1]).

Hier soll nun darauf aufmerksam gemacht werden, daß außer diesen bekannten Fehlerursachen noch eine vierte existiert, nämlich die Oxydation, die vermutlich auch für einen Teil derjenigen Schäden verantwortlich zu machen ist, die man bisher der Temperaturerhöhung allein zugeschrieben hat.

Der Sauerstoff, der zu einer Oxydation erforderlich ist, steht nämlich trotz des Hochvakuums von rund 10^{-5} Torr, welches im Übermikroskop vorhanden ist, in genügender Menge zur Verfügung. Denn dieses Hochvakuum wird ja nur dadurch aufrechterhalten, daß eine außerordentlich kräftige Pumpe diejenige Luft dauernd absaugt, welche durch die sehr zahlreichen Dichtungsstellen (Fenster, Durchführungen usw.) des Gerätes eindringt. Das Objekt befindet sich somit in einem stetigen Luftstrom, der von den Dichtungsstellen zur Pumpe geht. Ein Metallpulver beispielsweise, das sich durch Absorption des beleuchtenden Elektronenstrahls auf hoher Temperatur befindet, kann in diesem Luftstrom oxydiert werden.

Das zeigte sich besonders auffällig bei der Untersuchung von Wolframpulver. Eine übermikroskopische Aufnahme von Wolframpulver ist bereits veröffentlicht worden[2]). Auf ihr sieht man, daß die einzelnen Teilchen des Pulvers mit feinen Kristallnadeln besetzt sind. Diese feinen Nadeln bringt das Pulver nicht von Anfang an mit, sondern sie entstehen während der Bestrahlung im Übermikroskop, wie erst jetzt erkannt wurde. Man kann in allen Einzelheiten verfolgen, wie sie wachsen. Größe und Dicke der Nadeln sind von Präparat zu Präparat verschieden, auch zeigen sie sich nicht an allen Stellen des Objektes, sondern nur an einzelnen bevorzugten Plätzen. An anderen Stellen bleibt das Pulver unverändert.

Fig. 1. Teile von Wolframkörnern mit im Übermikroskop gewachsenen Kristallnadeln. 22000:1.

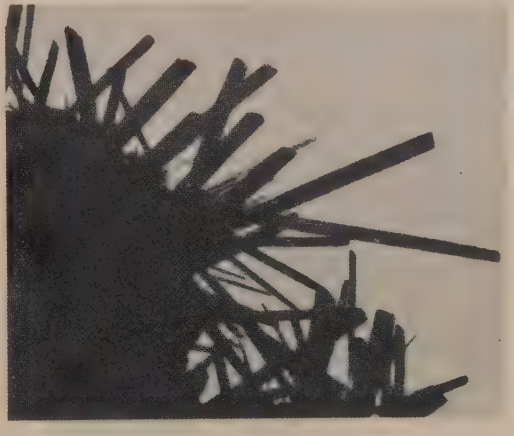


Fig. 2. Wolframkorn mit im Übermikroskop gewachsenen Kristallnadeln. 22000:1.

[1]) Siehe z. B. G. Hass und H. Kehler, Kolloid-Z. **97**, 27 (1941).

[2]) B. v. Borries und E. Ruska, Naturwiss. **27**, 577 (1939).

Die Fig. 1 und 2 geben zwei charakteristische Ansichten derartiger Wolframpulver mit Nadeln. Damit die Nadeln auftreten, ist es notwendig, die Strahlintensität verhältnismäßig hoch zu wählen. Bei geringen Intensitäten bilden sie sich nicht. Das ist erklärlich, denn das Pulver muß erst eine bestimmte Temperatur haben, damit die Oxydation einsetzen kann.

Um zu zeigen, daß es sich bei der geschilderten Erscheinung wirklich um eine Oxydation und nicht um einen einfachen durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Verdampfungsprozeß mit nachfolgender Neubildung von Kristallen handelt, ist Wolfram geeigneter als viele andere Stoffe. Denn die Temperatur, bei der Wolfram im Vakuum so stark verdampft, daß sich innerhalb etwa einer halben Minute so große neue Kristalle wie die Nadeln der Abbildungen aufbauen können, liegt bei mindestens 2500 bis 3000° C. Derartig extrem hohe Temperaturen treten aber nach den bisher vorliegenden Erfahrungen im Übermikroskop nicht auf. Dagegen reichen zur Oxydation von Wolfram an Luft erheblich niedrigere und leicht erreichbare Temperaturen aus, nämlich etwa 350—400° C.

Daß kein Verdampfungsvorgang von reinem Wolfram vorliegt, zeigt auch die Form der entstandenen Nadeln an, die von derjenigen der Wolframkristalle ganz wesentlich abweicht. Denn die kubisch-raumzentrierten Wolframkristalle sind im Schattenbild immer nur als vier-, sechseckige bis rundliche kompakte Gebilde sichtbar, niemals aber als Nadeln. Dagegen hat von den drei existierenden Wolframoxyden WO_2, W_4O_{11}, WO_3 das W_4O_{11} genau dieselbe auffällige Form wie die geschilderten Nadeln. Fig. 3 gibt eine

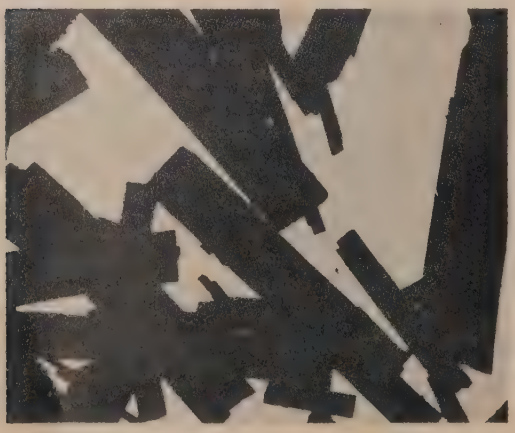


Fig. 3. Nadeln von W_4O_{11}. 3000:1.

Aufnahme derartiger W_4O_{11}-Kristalle, die, abgesehen davon, daß sie infolge anderer Entstehungsweise[3]) größer sind, genau dasselbe Aussehen haben, wie die im Übermikroskop gewachsenen Nadeln. Danach scheint das im Übermikroskop entstandene Oxyd W_4O_{11} zu sein, wobei jedoch offen bleiben muß, warum gerade W_4O_{11} entsteht und nicht etwa das sauerstoffärmere WO_2.

Übrigens wachsen die Nadeln nicht nur an Wolfram-, sondern auch an W_4O_{11}-Präparaten, wie Fig. 4 an länger belasteten W_4O_{11}-Kristallen

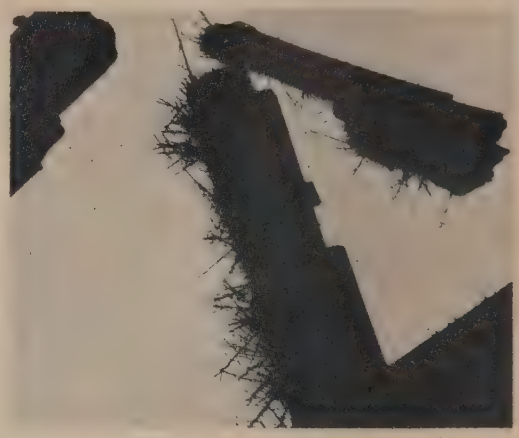


Fig. 4. W_4O_{11}-Kristalle mit im Übermikroskop gewachsenen Nadeln. 12000:1.

zeigt. Hier braucht ihr Auftreten jedoch nicht unbedingt auf einen Oxydationsvorgang zurückgeführt zu werden, sondern kann auch auf einem reinen Verdampfungs- und Wiederanlagerungsprozeß beruhen, da W_4O_{11} schon bei Temperaturen flüchtig ist[4]), die im Übermikroskop erreichbar sind. Wenn dies letzte der Fall sein sollte, dann ist der Schluß, daß die im Übermikroskop an Wolfram gewachsenen Oxydnadeln aus W_4O_{11} und nicht aus einem anderen Wolframoxyd bestehen, wegen der Gleichheit der bei Wolfram und W_4O_{11} entstandenen Nadeln vollkommen sicher.

Auch bei Molybdänpulver treten nach stärkerer Belastung Auswachsungen auf, die aber nicht nadelförmig sind.

Nach diesen Beobachtungen ist es wahrscheinlich, daß außer den hier angeführten auch

[3]) Das W_4O_{11} wurde in strömendem H_2—H_2O-Gemisch durch Reduktion von WO_3 bei 700—1000° C erzeugt. Siehe E. Tarján, Naturwiss. **19**, 166 (1931).

[4]) J. A. M. van Liempt, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50**, 343 (1931)

manche andere der bisher bekannt gewordenen Elektronenstrahlschäden, etwa wenn sich das Präparat im Übermikroskop aufbläht und vergrößert, nicht auf eine Temperaturerhöhung allein, sondern auf eine dabei eintretende Oxydation zurückzuführen sind. H. Mahl[5]) hat bei der Schilderung von Schäden an Zellulosefasern bereits vorsichtig formuliert, daß es sich vielleicht um direkte Verbrennungen im Faserinnern handeln könne. Nach den vorliegenden Ergebnissen gewinnt seine Vermutung sehr an Wahrscheinlichkeit.

[5]) H. Mahl, Kolloid-Z. 96, 7 (1941).

Zusammenfassung.

Außer den im Übermikroskop auftretenden bekannten Objektschädigungen durch Ionisation, Austrocknung und Temperaturerhöhung ist noch eine weitere durch Oxydation möglich, wie an stärker belasteten Wolframpulvern gezeigt wird.

Aus dem Institut für Kolloidforschung und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

Fließeigenschaften von Gelatine.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 24. September 1942)

Es wird berichtet über die Schwierigkeiten, welche sich bei der Ausarbeitung eines Prüfverfahrens für Gelatine einstellten, das den Verhältnissen beim Guß photographischer Filme mehr angepaßt sein sollte. Die übliche Viskositätsbestimmung sagte nichts Genügendes darüber aus, wie sich ein Gelatinesud beim Guß photographischer Filme oder Papiere verhalten würde. (Die an sich ebenso wichtigen, mehr chemischen Eigenschaften und ihr Einfluß auf Korngröße des Halogensilbers, auf Gradation, Haltbarkeit usw. blieben dabei unberücksichtigt.) Die üblichen Viskositätsmessungen werden an Gelatinelösungen ohne Zusätze gemacht, obgleich die Emulsionen natürlich Zusätze von Stoffen erhalten, welche die Viskosität und die Fließfähigkeit auf der Unterlage beeinflussen können.

Da zunächst einmal einige Eigenschaften der angelieferten Gelatine allein festgestellt werden sollten, wurde auch hier meist ohne Zusätze gearbeitet. Nur gelegentlich wurden zum vorläufigen Vergleich solche von Gerbemitteln gemacht.

Der Plan war, um die an sich günstigeren, aber umständlicheren Maschinengüsse zu vermeiden, Papierbögen (Halbkarton) in der handlichen Größe von 60×20 cm durch Gelatinelösungen bestimmter Konzentration und Temperatur hindurchzuziehen und so beiderseitig mit einer Gelatineschicht zu bedecken. Die Gelatinelösung war z. B. mit Malachitgrün angefärbt. Es wurde erwartet, daß sich aus der mit einer Photozelle bestimmten Farbtiefe (aus dem reziproken Wert der Helligkeit) der aufgetragenen Schicht zahlenmäßige Auskünfte über das erzielen ließe, was die Stärke des Verbleibs der Gelatinelösung auf dem Papier veranlaßt. Es wurde damit nicht nur die gewöhnliche Viskosität erfaßt, sondern vielleicht auch eine Strukturviskosität, jedenfalls aber auch die Erstarrungsgeschwindigkeit und vielleicht noch manches andere. Denn es müssen mehrere Faktoren für die Dicke des Auftrags verantwortlich sein. Die bisher übliche Bestimmung einer Viskosität 50 bei einer Gelatine besagte gar nichts darüber, wieviel konzentrierter oder kühler man diesen Sud vergießen müsse als einen solchen von der Viskosität 80. Das gehört aber mit zum Wichtigsten, was der Verarbeiter wissen will. Für die Beurteilung des Einflusses des p_H, von Gerbemitteln, Netzmitteln usw., wurde ebenfalls Günstiges erwartet.

Von nicht unerheblichem Einfluß auf die Auftragdicke ist die Art des Papiers. Bei geringerer Leimung entzieht es der Gelatinelösung in der Schale und beim Abfließen nach dem Aufhängen mehr Wasser als ein stärker geleimtes Papier (vorausgesetzt, daß nicht hauptsächlich Leimung durch einen ungehärteten Tierleim vorliegt, der stark Wasser durch Quellung an sich reißt). Auch Glätte oder Rauhigkeit der Papieroberfläche ist von Bedeutung. Man könnte das Verfahren also auch zur Messung dieser Eigenschaften der verschiedenen Papiere benutzen. Aber das lag außerhalb des Arbeitsgebietes. Es war umgekehrt erwünscht, die Saugfähigkeit des Papiers auszuschließen. Verwendung von immer dem gleichen Papier hätte nicht vollkommen geholfen, da die Papiere oft beim Altern verhornen. Deshalb wurde eine Rolle Halbkarton maschinell beiderseits mit Nitrolack überzogen, so daß sich das Papier wie ein Film aus Nitrozellulose verhielt. Das beim Rohpapier störende Abwandern von Malachitgrün in die Tiefe war hiermit zwar nicht

vollkommen verhindert, aber auf ein erträgliches Maß herabgedrückt. (Bei Methylviolett fehlt die Diffusion des Farbstoffs in die Lackschicht fast vollkommen.)

Im Gegensatz zum üblichen Film besaß dieses lackierte Papier keine Haftgußschicht. Nach dem Trocknen ließ sich die Gelatineschicht (falls sie nicht zu dünn war) leicht als reine Gelatinefolie abziehen[1]). Die Lichtabsorption ließ sich davon auch in der Durchsicht bestimmen. Aber diese freien Folien ermöglichten auch noch eine wichtige andere Untersuchungsart: Beim Einlegen in kaltes Wasser dehnen sie sich. Dieses Dehnungsbestreben der Gelatine ist besonders in der Photographie (hier allerdings meist unter dem Einfluß des Entwickleralkalis und dem p_H-Wechsel der späteren Bäder) von sehr großer Bedeutung. Bei den Films muß man das bekanntlich durch einen Ruckguß mit Gelatine auszugleichen suchen. Nicht allein die Neigung gewisser photographischer Papiere, in den Bädern konkav zu rollen, sondern auch die Neigung zum konvexen Rollen beim freien Trocknen ist zu bekannt, um das Bestreben begründen zu müssen, die Eigenschaften der verschiedenen Gelatinesude in dieser Hinsicht zahlenmäßig zu erfassen. Als Hilfsmittel hierzu sei nur erwähnt, daß man die Gelatinefolien aus dem Wasserbad auf lackiertem oder Rohpapier auffangen und z. B. das Rollen beim Trocknen bestimmen kann.

Der Durchführung einiger Teile des Plans stellten sich Schwierigkeiten entgegen, weshalb Abänderungen notwendig wurden. Der Farbstoff kann die Viskosität der Gelatinelösung und damit die Dicke des Auftrags verändern. Auch die Dehnung der abgezogenen Folien in kaltem Wasser kann dadurch beeinflußt werden[2]). Das kolorimetrische Verfahren wurde deshalb aufgegeben und ersetzt durch Gewichtsbestimmungen von gleich großen Stücken der abgezogenen farblosen Gelatineschichten, was kaum mehr Zeit erfordert. Schon beim kolorimetrischen Verfahren und jetzt auch beim Wiegen zeigte sich etwas, was beim Handguß sehr zu beachten ist. Der untere Teil des Bogens ist erheblich dicker als der obere. Die Schichtdicke nimmt keilförmig von oben nach unten zu. Als Beispiel seien die Gewichte von 100×100 mm großen Stücken aus dem Guß bei verschiedenen Temperaturen einer besonders hochviskosen 20proz. Gelatine (V 271) angeführt. (I bedeutet in 0 bis 100 mm Tiefe, V in 400 bis 500 mm Tiefe. Entsprechend wird auch später jeder Bogenteil gekennzeichnet.)

	I	V
Guß bei 42° C	0,271 g	0,550 g
Guß bei 40° C	0,315 g	0,629 g
Guß bei 36° C	0,360 g	0,766 g

So ist eigentlich jedes 100×100-mm-Stück, mit dem gewöhnlich gearbeitet wurde, ein Keil. Aber das Gefälle ist zu gering, um sich bei den Quellungsversuchen störend bemerkbar zu machen. Nur die obersten 20 mm der Folie wurden regelmäßig ausgeschieden, weil hier das Gefälle zu stark wird. Neben dem Gewicht in einer bestimmten Höhe des Bogens ist auch der prozentuale Unterschied im Gewicht von I und V kennzeichnend für einen Gelatinesud.

Im Gegensatz zum Maschinenguß muß man beim Handguß diese Dickeunterschiede in bestimmter Höhe des Bogens in Kauf nehmen. Man kann dieses sogar als einen Vorteil auffassen. Denn es erleichtert die Auswahl von gleich dicken Folien, die aus verschiedenen Suden oder aus dem gleichen Sud bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen oder nach Zugabe von Gerbemitteln usw. hergestellt wurden. Kommt es allerdings mehr darauf an, den Einfluß z. B. von Formaldehyd auf die Quellung der Folie und nicht den Einfluß auf den Guß festzustellen, so ist es richtig, die Schicht vor dem Abziehen zu gerben und sie nach dem Trocknen abzuziehen.

Der keilförmige Auftrag auf dem durchgezogenen Bogen kommt dadurch zustande, daß ein großer Teil der während des (etwa 10 Sekunden dauernden) Durchzugs mitgerissenen Gelatinelösung beim Senkrechthängen (in etwa zwei Minuten) wieder abfließt. Dabei werden die unteren Teile des Bogens immer wieder von der Gelatinelösung der oberen Bogenteile gespeist. Unten bleibt mehr haften, weil allmählich die Erstarrung einsetzt, also das Aufhören des Abfließens. In dieser letzten Zeit ist (neben dem Auftreten von Strukturviskosität) auch mit einer Äußerung der Thixotropie zu rechnen, die bei einer einfachen Viskositätsbestimmung nicht erfaßt wird. Angaben über die Menge des aus der Schale Mitgerissenen, des Abfließenden und des Haftenbleibenden fehlten noch. Nur zur Schätzung der Größenordnung seien deshalb einige Zahlen für Blätter 600×200 mm (doppelt, da Vorder- und Rückseite) mitgeteilt.

16-18-102-1

[1]) Bei sehr dünnen Schichten gelingt das Abziehen leichter, wenn man das Papier konvex biegt. Vgl. Liesegang, Pharm. Zbl. **1919**, Nr. 22. — Außerordentlich dünne Gelatineschichten kleben elektrostatisch an der Lackschicht.

[2]) Bei einem besonders dünnflüssigen und auch chemisch nicht einwandfreien Sud traten bei der Herstellung einer 20proz. Lösung in 1proz. Malachitgrünlösung starke unlösliche Ausscheidungen ein, wahrscheinlich aus verunreinigenden Proteinen.

I ist eine sehr viskose Gelatine, 20proz. bei 37°,
II dieselbe 13,3proz. bei 40°,
III dieselbe 8,8proz. bei 33°,
IV ist eine besonders niedrigviskose Gelatine, 20proz. bei 35°.

	Mitgerissen	Abgelaufen	Geblieben
I	157	60	97
II	74	46	28
III	56	21	35
IV	66	44	22

Die 10proz. Lösung von I würde etwa der 20proz. von IV entsprechen.

Die Menge des Mitgerissenen ist auch abhängig von der Eintauchtiefe. Deshalb darf bei Vergleichsproben der Schaleninhalt nicht zu gering werden. Mit der Geschwindigkeit des Durchziehens nimmt die Menge des Mitgerissenen zu. Auf das Ablaufen ist die Temperatur der Luft von Einfluß. Beim Maschinenauftrag wird es durch Kühlwalzen oder durch Aufblasen kalter Luft vermindert. Außerdem erfolgt bald Horizontallagerung. Beim Fehlen einer Klimaanlage empfiehlt es sich, vergleichende Handversuche am gleichen Tage zu machen.

Um den großen Einfluß des Umweltwechsels zu kennzeichnen und damit die Schwierigkeiten des Vergleichs der an verschiedenen Tagen (im nichtklimatisierten Raum) gemachten Güsse verständlich zu machen, sei ein kleiner Auszug aus den Wägungen mitgeteilt. A ist eine Gelatine, deren Viskosität an anderer Stelle zu 50 bestimmt war. B hat Viskosität 59, C Viskosität 271, a und b sind Güsse an verschiedenen Tagen. Zuerst sind die Konzentrationen, dann die Temperaturen in der Schale angegeben. Dann folgt das Gewicht in mg einer Folie von 100 × 100 mm vom obersten Bogenteil (I), dann die vom unteren Bogenteil (V). Vergleicht man immer nur eine einzige Präparation, so erhält man wenigstens etwas Einblick in den Einfluß der Konzentration und der Schalentemperatur.

Der geringe Einfluß der hohen Schalentemperatur bei 9 im Vergleich zu 7 wird verständlich durch die rasche Abkühlung, welche das Abfließen bremst. Die stärkere Verdampfung wird noch hinzukommen. Bei einem 20proz. Sud nahm das Gewicht des untersten Bogenteils um 2,4 Proz. zu, wenn die Temperatur in der Schale von 46 auf 42° gesenkt wurde. Die Senkung um 4° von 42 auf 38° brachte dagegen 6,6 Proz. Gewichtszunahme. Die selbstverständliche Tatsache, daß niedere Schalentemperatur sich besonders bei hochviskosen Suden äußern muß, wird durch Vergleich von C mit A beleuchtet.

		Konzentration	Temperatur	Oben	Unten
A a	1	20	48	398	660
	2	13,3	38	152	327
	3	13,3	35	179	384
A b	4	20	45	164	380
	5	20	38	225	438
	6	10	31	—	129
B a	7	20	48	334	550
	8	13,3	45	160	257
B b	9	20	65	350	535
	10	20	55	315	534
	11	13,3	44	—	190
C a	12	20	37	529	964
	13	13,3	34	199	330
	14	8,8	33	96	162
C b	15	20	42	271	550
	16	20	40	315	629
	17	20	36	360	766
	18	20	33	458	888
	19	10	36	—	150
	20	10	28	—	215

Auf dem gleichen Bogen sind die entsprechenden Stellen auf der Unterseite gewöhnlich um etwa 5 Proz. leichter als auf der Oberseite. Zuweilen war der Unterschied größer. Stark abgebaute Gelatinen mit sehr niederer Viskosität geben 20proz. so dünne Schichten, daß sie sich nicht abziehen ließen. Die mit höheren Konzentrationen erzielten Folien neigten wegen des hohen Gelatosegehalts zum Splittern.

Nach diesen wenig ermutigenden Versuchen, welche nun wieder eindringlich auf den Einfluß der Umweltfaktoren auf scheinbar so einfache Vorgänge hinwiesen, wurde die Hoffnung auf eine bessere Reproduzierbarkeit bei den Quellungen der Folien in kaltem Wasser gesetzt. Es sei vorweggenommen, daß auch sie sich trotz mehrmonatigen Bemühens nicht erfüllt hat. Es ist in solchen Fällen vielfach üblich, Durchschnittswerte einzusetzen. Man darf bei Versuchen, welche so sehr viel einfacher als die der Biologen sind, nur dann sich mit „Streuungen" abgeben, wenn man erkannt hat, was die Ursache derselben ist. Und das ist bei diesen Versuchen bisher nur teilweise geglückt, obgleich immer wieder neue Gesichtspunkte herangezogen wurden. Aber die wenigen Erkenntnisse scheinen eine Bekanntmachung zu rechtfertigen, weil dadurch andere Experimentatoren gewarnt werden können.

Ehe man an den Vergleich verschiedener Gelatinesude herangehen konnte, mußte Übereinstimmung der Resultate bei einem einzigen Sud, der gleichzeitig vergossen worden war, vorliegen. Erst als der Einfluß der Dicke der Folien berücksichtigt wurde, gelang das einigermaßen. Zuerst

wurde nur die Längenzunahme nach Verlauf von 60 Minuten bestimmt, wobei etwa der Höhepunkt der Dehnung erreicht ist. Dann erwiesen sich Messungen nach kürzeren Zeiten als notwendig. Denn ganz Wesentliches spielt sich schon in der ersten Zeit ab.

In einer Tabelle ist die Dehnung von 100×100 mm großen Blättern in Wasser von 20 bis 23° C nach zwei und mehr Minuten zusammengestellt. Die Folien entstammten der hochviskosen Gelatine, die in der vorhergehenden Tabelle als C b gekennzeichnet war. Von oben nach unten nimmt die Dicke der Folien zu. (In einigen Fällen ist sie angegeben, bei den anderen ergibt sie sich aus der Bogenhöhe.)

	Gewicht	Nach Minuten: 2	5	10	30	60
a		33×30	36×34	37×35		
b	215	30×30	31×31	31×31	35×34	35×35
c	271	29×29	36×36	38×38	39×39	42
d		24×23	30×29	31×31	33×32	
e		22×24	28×30	30×33		36×37
f		21×21	27×27	30×30	35×32	38×37
g	766	18×18	26×26	30×30	33×32	35×35
h		17×19	27×28	30×30	34×34	35×35
i		17×17	23×23	29×29	35×33	37×35
k	888	10×10	21×20	26×24	33×31	38×35

Darnach vermindert sich die Dehnung mit Zunahme der ursprünglichen Dicke der Folie. Mit der Quelldauer verwischt sich diese Reihenfolge. Nach zwei Stunden hatte g 36×36, k 39×39 angenommen, l nach $6^1/_2$ Stunden 50×50. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Dehnung so lange Zeit erfordert. Vielleicht treten hier schon Abbauten der Gelatine ein. Wiegt man die wiedergetrockneten Folien, so zeigt sich bei guter Gelatine ein Gewichtsverlust von etwa 5 Proz.; bei vorher stärker abgebauter steigt er auf 10 Proz. und mehr. Die Gelatose wandert hinaus.

Es ist verständlich, daß eine Nichtkenntnis dieser Verhältnisse, gepaart mit den großen Dickeunterschieden beim Handauftrag in den ersten Zeiten ziemliche Verwirrung schaffen mußte. Wurden zwei Gelatinesude in gleicher Konzentration aufgetragen und dann der Quellungsprobe unterworfen, so mußte der niedrigerviskose Sud allein dadurch stärkere Quellung zeigen, weil der Auftrag dünner ausfiel. Über die wirklichen Dehnungsverhältnisse (bei gleicher Dicke) war noch nichts ausgesagt.

Ehe davon gesprochen wird, bedarf das Untersuchungsverfahren noch einiger Erläuterungen. Man kann die Blätter an der Oberfläche schwimmen lassen oder sie untertauchen. Ein orientierender Versuch der ersten Zeit, einen Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Verfahren festzustellen, war mit einem Material oder unter äußeren Verhältnissen wahrscheinlich noch mit nicht gleich dicken Folien gemacht, welche praktisch keinen Unterschied zeigten. Eine falsche Verallgemeinerung erhöhte die Verwirrung. Denn man war verlockt, die dünneren (bis etwa 250 mg) schwimmen zu lassen, weil sie sich nicht ins Wasser einschieben lassen, sondern Tropfen nach Tropfen benetzt werden müssen. Bei den dickeren Folien war man aber fast immer zum baldigen Untertauchen gezwungen, weil sich die Ränder hoben und nach dem Zusammenrollen verklebten. Nur zuweilen wird letzteres verhindert, wenn sich alle vier Ränder gleichzeitig hoben und der so geschaffene Rahmen ein Umklappen in einer Richtung verhindert. Die Verwendung der Schwimmprobe blieb neben der Tauchprobe, weil zuerst die naheliegende Meinung da war, die besonders dünnen Folien müßten sofort von Wasser durchtränkt sein und gleiche Ausdehnung zeigen.

In Wirklichkeit kann aber das Schwimmen ein erhebliche Verminderung der Dehnungsgeschwindigkeit bringen. So wurden z. B. Zahlen, welche fast denen von k der letzten Tabelle entsprachen, dann erhalten, wenn eine Folie der gleichen Gelatine, deren Dicke (548 mg) etwa e entsprach, schwimmend beobachtet wurde. Die Dehnungen in 2 bis 60 Minuten waren 11×11, 18×19, 25×25, 32×31, 36×35.

Beim Schwimmen ist die Möglichkeit eines Einflusses verschiedener Verdunstung des Wassers von der Oberfläche nicht ausgeschlossen. Frühere Versuche mit Papieren, die auf Methylenblaulösung schwammen, hatten in dieser Hinsicht ganz überraschende Ergebnisse (Schlüsselloch-Effekt) gebracht. Beim Tauchen fiel das weg. Bei der Schwimmprobe brachte eine andere Angelegenheit noch einige Verwirrung: Wenn im Sommer frisch entnommenes Leitungswasser von 19° C verwendet worden war und sich beim Versuch auf 22° C erwärmte, so wurde ein Teil der darin gelösten Luft in Form sehr feiner Bläschen frei, die sich auf der Unterseite der schwimmenden Folien festsetzte und dort auch bei dem wiederholten Herausheben (auf lackiertem Papier) zur Ausführung der Messungen erhielt. An zuweilen eingefangenen größeren Luftblasen erkennt man aber, wie stark diese auch beim lange dauernden Versuch die Durchfeuchtung hemmen und Spannung in der Umgebung (bis zu 4 cm große „Astern") veranlassen können. Weniger auf die Temperatur an sich als auf die Tempera-

turveränderung während des Versuchs war zu achten.

Trotzdem verlockte die Schwimmprobe zu vielen Versuchen, weil sie über die wichtigen Verhältnisse in den ersten Sekunden Aufschluß geben konnte. Je nach der Dicke liegt das Blatt erst 2 bis 20 Sekunden glatt. Dann beginnt plötzlich ein Runzeln und die erste Dehnung. Dann verschwinden die Runzeln wieder. Eine nicht vollkommene Gleichmäßigkeit der Benetzung, Hinderung durch Luftbläschen (die auch durch Quellungswärme frei werden könnten), kleine Dickeunterschiede innerhalb der Folie können zum Runzeln beitragen. Auch bei dünneren Folien fällt das Randheben nicht vollkommen weg. Dadurch bildet sich ein Rahmen von weniger gequollener Gelatine, der für das durchgequollene Innere zu eng ist. Erst wenn der Rahmen auch durchquollen ist, erfolgt Glättung und die in der letzten Tabelle gekennzeichnete langsame weitere Dehnung.

Die Runzelung hängt zusammen mit der von P. Kornmann (1933) beschriebenen Erscheinung: Beim Quellen planer Gelatineplatten in Wasser nahm die (mit einem Interferometer bestimmte) Dicke der Platte allmählich zu. Dann trat ziemlich plötzlich eine Verdünnung der Platte ein, der erst nach einiger Zeit wieder Verdickung folgte. Die Verdünnung trat trotz weiterer Wasseraufnahme ein, weil jetzt auf einmal eine Seitenausdehnung der Platte ermöglicht wurde. Diese war vorher verhindert worden, weil innerhalb der Platte ein ungequollener, deshalb unbeweglicher Grat von Gelatine war.

Es sei hinzugefügt, daß auch ein Ankleben der Gelatinefolie zu einer Verhinderung der Seitendehnung führt, und daß man deshalb bei der Tauchprobe in den ersten Minuten durch Bewegung das Ankleben auf dem Schalenboden oder dem zum Auffangen bestimmten untergelegten Lackpapier verhindern muß. Es ist erstaunlich, daß sich diese Hemmwirkung in der durchfeuchteten Gelatinefolie um mehrere Zentimeter weit äußern kann. Am einfachsten kann man das zeigen, wenn man von einem lackierten Papier nur etwa die Hälfte abhebt, ohne das Angehobene vom noch anhaftenden Rest abzureißen. Letzterer quillt in kaltem Wasser nur in der Dicke, er behält also parallel zur Papieroberfläche seine ursprüngliche Ausdehnung. Das Abgehobene vergrößert sich dagegen. Nach dem Auffangen auf nichtlackiertem Papier zeigt sich ein konischer Verlauf nach dem Nichtabgezogenen hin.

Diese leichte Beeinflußbarkeit der Dehnung durch den Kornmann-Effekt und Verwandtes macht es unwahrscheinlich, daß die Dehnungsmessung zur Kennzeichnung geringerer Unterschiede der einzelnen Sude benutzt werden kann. Auch das notwendige Einstellen auf bestimmte Dicken würde das Verfahren ziemlich zeitraubend gestalten. Seine Verwendung für gelegentliche wissenschaftliche Untersuchungen kann aber in Betracht kommen. Es wird immer noch nach einem sicheren Verfahren des Quellungsvermögens der Gelatine gesucht. Den Gelatinefabrikanten ist lange bekannt, daß ein Pulver viel mehr Wasser bindet als die dicke Folie. Herstellung von Pulver etwa gleicher Korngröße hat auch oft nicht geholfen, weil die Form der Pulverteilchen sich von Einfluß erwies. Hier wären wenigstens die Maße einheitlich.

Sehr auffallend macht sich dagegen der Einfluß der Gerbung bemerkbar. Das Arbeiten mit gleich dicken Folien wird dann sehr leicht, wenn man das Gerbemittel nicht der Gelatinelösung zusetzt, sondern es auf die an lackiertem Papier anhaftenden Folien einwirken läßt und diese dann wieder trocknet, ehe man sie abzieht. Nach Chromalaun-Behandlung ist auch ein Auswaschen des Löslichgebliebenen möglich, um osmotische Nebenwirkungen auszuschalten. Nach einem kurzen Durchzug durch verdünnte Formaldehyd-Lösung ging die Dehnung auf etwa 10 Proz. zurück, während sie bei schlechten, ungegerbten Gelatinelösungen oft 50 Proz. erreichte. Beim raschen Durchziehen durch Formaldehyd ist die Benetzung nicht gleichmäßig genug. Das äußert sich beim Quellversuch in einer bleibenden Runzelung. Oft wurde nach solcher Vorbehandlung beobachtet, daß auch die untergetauchten Folien zum Rollen neigten. Jene Seite, welche nach oben gerichtet war, dehnte sich mehr, rollte also nach außen. Das weist darauf hin, daß die Oberseite weniger gegerbt oder nachgegerbt ist, anscheinend durch oberflächliches Verdunsten von Formaldehyd, von dem bekannt ist, daß ein Teil seiner Umsetzung mit der Gelatine erst sehr langsam eintritt.

Das reiche Material sollte nebenbei zur Beantwortung einer mehr wissenschaftlichen Frage ausgenutzt werden. Staudinger hat auch in seinen letzten Veröffentlichungen wieder mehrfach auf die längliche Gestalt der Gelatinemoleküle hingewiesen. Bei der Zellulose ist die Fadenform für den Papiermacher von sehr großer technischer Bedeutung geworden, seitdem er vom Büttenpapier zur Maschinenfabrikation übergegangen ist. Auf dem Langsieb ordnen sich die Fasern mit der Längsrichtung parallel zur Laufrichtung, während sie beim Büttenpapier wahllos

durcheinander liegen. Das übliche Schütteln des Siebs vermag die Ordnung nicht so zu stören, daß die Querdehnung des Papiers beim Befeuchten gleich der Längsdehnung wird.

Die sehr viel stärkere Querdehnung bringt oft unliebsame Verzerrungen. Ist Ähnliches von der Fadenform der Gelatine zu erwarten? Bei der technischen Verwendung, welche hier durch den Guß auf lackiertes Papier nachgeahmt werden soll, könnte auch eine Orientierung in der Flußrichtung erfolgen. In Analogie zu Papier müßte dann beim Quellen der abgezogenen Folie eine stärkere Dehnung in der Querrichtung erfolgen. Aus den Versuchen der ersten Zeit könnten sehr viele herausgesucht werden, welche hierfür sprachen. Andere zeigten aber stärkere Längsdehnung. Die Vermutung, daß eine unnatürliche Spannung beim Herausheben der gequollenen Folie aus dem Bade die Ursache sei, hat sich nicht bestätigt. Die späteren sorgfältigen Versuche mit quadratisch geschnittenen Folien sprechen nicht für den Orientierungseffekt. Vielleicht ist das Molekül der technischen Gelatine schon zu kurzfädig. Man darf die Frage stellen, ob die Gelatinefäden wirklich flach auf der Unterlage liegen, oder ob es auch hier zu einer Langmuir-Orientierung kommt. Sollte es sich um ein Flachliegen handeln, so ist zu bedenken, daß die Stäbchen sich nicht nur nach der Seite hin, sondern auch nach oben hin dehnen können. Nach dem Kornmann-Effekt könnte aber Dickezunahme unter Umständen der Querdehnung entgegenarbeiten. Das könnte vielleicht manche der beobachteten zahlreichen Unregelmäßigkeiten erklären.

Zusammenfassung.

Mit Nitrolack überzogenes Papier wird durch Gelatinelösung gezogen. Der Film wird nach dem Trocknen abgezogen und seine Dehnung in kaltem Wasser gemessen. Diese erweist sich als stark abhängig von der Filmdicke. Da letztere in hohem Maße von der Stelle abhängig ist, welche das Filmstück im Bogen eingenommen hatte, muß vor dem Quellungsversuch die Dicke des Filmstücks aus dem Gewicht bestimmt werden.

Mitteilung der Henkel-Gruppe, aus dem Textillaboratorium der Böhme Fettchemie G. m. b. H., Chemnitz.

Über einige Versuche zur Desaggregierung und Hydrolyse technischer Leimpräparate.

Von Gustav Lietz (Chemnitz). (Eingegangen am 29. September 1942)

In den folgenden Zeilen soll über einige Versuche berichtet werden, die sich mit dem Abbau technischer Leimpräparate unter verschiedenen Bedingungen befassen. Bei der Verfolgung des hydrolytischen Abbaus handelsüblicher Haut- und Knochenperlleime hatte sich gezeigt, daß ein Erwärmen bzw. kurzfristiges Verkochen der etwa 20proz. Sole mit schwachen Säuren oder Alkalien in mäßigen Konzentrationsgrenzen zu Produkten führt, die hinsichtlich ihrer gewünschten Eigenschaften ein uneinheitliches Bild zeigen. Legt man Wert auf möglichste Erhaltung der schutzkolloiden Wirkung der Präparate, so sind verhältnismäßig enge p_H-Bereiche in der Nähe des Eigen-p_H-Wertes des Leimes einzuhalten, bei denen die desaggregierende bzw. hydrolytische Wirkung der Methode noch verhältnismäßig gering ist. So lieferte z. B. einstündiges Kochen eines 20proz. Leimsols, dem auf 100 Teile 1 Teil Eisessig zugesetzt worden war, eine bei Zimmertemperatur (18° C) noch formbeständige Gallerte, die aber auf ein nach Vorschrift hergestelltes Kongorubinsol nicht mehr schützend, sondern flockend wirkt. Durch Elektrodialyse der sauren, vorher neutralisierten Leimlösung unter geeigneten Bedingungen, bei der stets auch ein kleiner Anteil dialysierbarer Leimbruchstücke entfernt wird, wird ein Dialysat erhalten, dessen Rubinzahl sich zu etwa 0,01 ermitteln läßt. Es zeigt sich also erwartungsgemäß, daß der Gehalt des nicht dialysierten Sols an freien H-Ionen genügt, um die an sich sehr gute Schutzwirkung desselben vollständig aufzuheben und in das Gegenteil zu verkehren. Ähnliche Ergebnisse sind gegenüber positiv geladenen Elektrokratoiden zu verzeichnen, wenn die Abbaureaktion im Bereich einer ausreichenden OH-Ionen-Konzentration vorgenommen wird (von etwa 8,5 aufwärts). Es war daher danach zu streben, Abbaumethoden zu finden und in ihrem Verlauf möglichst kontrollierbar zu gestalten, die es gestatten, verschiedene Stufen der Desaggregierung und der hydrolytischen Spaltung bei technischen Präparaten ohne nennenswerte Abschwächung ihrer schutzkolloiden Eigenschaften und unter gleichzeitiger wünschenswerter Beeinflussung von Viskosität und Gallertbildungs-

vermögen zu erfassen. Hierüber sei im folgenden berichtet.

Abbau durch Erhitzen ohne Zusätze (Thermolyse).

Als einfachster Weg zum Abbau des Glutins und seiner aggregierten Bruchstücke bietet sich das einfache Erhitzen der wässerigen Lösungen unter verschiedenen Bedingungen und ohne jeden Zusatz. Es wurde ein lufttrockener Knochenperlleim verwendet, dessen Gesamtstickstoff nach Kjeldahl 15,4 Proz. und dessen Trockensubstanz etwa 85 Proz. betrug. Der p_H-Wert der 2proz. wässerigen Lösung war 5,27 bei 18° C. Die Konzentrationsangaben der Leimsole beziehen sich im folgenden alle auf Lufttrockensubstanz. Kocht man 20proz. Sole unter Rückfluß bis zu 24 Stunden (Siedetemperaturen 101—102° C), so werden Lösungen erhalten, deren Viskositäten bei 20° C (Konzentration 5 Proz.) in Tabelle I mitgeteilt sind. Verwendet wurde bei diesen wie auch bei allen nachfolgenden Viskositätsmessungen eine in einen Glasmantel eingeschmolzene und an einen Höppler-Thermostaten angeschlossene Viskosimeterröhre nach Ostwald von geeigneter Durchlaufzeit.

Tabelle I. Relative Viskosität von thermolytisch abgebautem Knochenperlleim.

Abbauzeit in Stunden	Durchlaufzeiten in Sek. Mittelwerte, W.W. 27 Sek.	relative Viskosität $\eta_{rel.}^{20°}$
(Wasser)	27,0	1,000
0	95,3	3,572
1	78,0	2,924
2	75,2	2,819
4	60,8	2,279
8	56,0	2,099
16	51,7	1,938
24	48,4	1,814

Die Bezeichnung der Präparate bezieht sich auf 5proz. Verdünnungen, hergestellt aus den 0—24 Stunden gekochten 20proz. Stammsolen. Nur die unbehandelte Lösung 0 und die 1 Stunde gekochte Lösung 1 zeigen noch einen innerhalb der Meßreihe merklichen Alterungseffekt, der die ebenfalls zu erwartende Thixotropie überdecken kann. Es ergibt sich also, daß durch 24stündiges Kochen die Viskosität der 5proz. Lösung auf etwa die Hälfte herabgedrückt wird. Die Bestimmung der Rubinzahl nach Ostwald ergibt für alle Präparate einen Wert von weniger als 0,1, so daß innerhalb einer Beobachtungszeit von 10 Min. keine nennenswerten Unterschiede bei den einzelnen Proben festzustellen sind. Dehnt man die Beobachtungszeit bedeutend länger aus (bis zu 48 Stunden), so werden allerdings Unterschiede im Sinne einer abnehmenden Schutzwirkung besonders bei den Proben 16 und 24 gegenüber 0—8 sichtbar, was indessen für den gedachten Zweck von geringerer Bedeutung ist. Um zu entscheiden, ob der gefundene Viskositätsabfall im wesentlichen durch eine bloße Desaggregierung der Glutinmizelle oder bzw. gleichzeitig durch echte Hydrolyse der Polypeptid-Ketten bewirkt wird, wurde der formoltitrierbare Stickstoff nach Sörensen ermittelt. Diese Titration läßt sich bei einiger Sorgfalt trotz nicht ganz scharfen Farbumschlages bei Phenolphthalein als Indikator mit hinreichender Genauigkeit ausführen, wenn man gegen eine Vergleichslösung titriert. Zur Anwendung gelangten je 3 ccm der 20proz. Lösung.

Tabelle II. Formoltitration von thermolytisch abgebautem Knochenleim.

Abbauzeit in Std.	Titr. Differenzwert in ccm n/5 KOH	mg Formol-N	mg Formol-N/g Trockenleim
0	0,7	2,0	3,3
1	0,84	2,4	3,9
2	0,9	2,5	4,2
4	0,9	2,5	4,2
8	0,93	2,6	4,3
16	1,03	2,9	4,8
24	1,08	3,0	5,0

Es zeigt sich also ein, wenn auch langsamer, so doch deutlicher Anstieg der Formolzahlen, ein Ergebnis, das auf Hydrolyse hindeutet und in gewissem Gegensatz zu früheren Untersuchungen von z. B. Gerngroß, Brecht[1]) und Gerngroß, Triangi und Koeppe[2]) zu stehen scheint. Jedoch haben diese Autoren mit hochwertiger isoelektrischer Gelatine gearbeitet, und man darf wohl annehmen, daß technische Knochenleime, die von der Fabrikation her bereits weitgehend desaggregiert sind[3]), der thermischen Hydrolyse weniger Widerstand entgegensetzen als hochaggregierte Gelatine.

Ein weniger klares Bild ergibt die Bestimmung der Klebkraft, die nach der Papierleimungs-Methode von Setterberg[4]) und Bechhold-

[1]) O. Gerngroß, H. A. Brecht, Mitt. Materialprüf.-Amt. **1922**, 253; Collegium **1922**, 262.

[2]) O. Gerngroß, O. Graf Triangi, P. Koeppe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1603 (1930).

[3]) O. Gerngroß, E. Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation (Leipzig 1933), 83 u. a.

[4]) C. Setterberg, Svensk. teknisk. Tidskrift **28**, 52 (1898); Chem.-Ztg. **22**, 283 (1898).

Neumann[5]) in etwas abgeänderter und vereinfachter Weise durchgeführt wurde. Ein geeignetes Schleicher-Schüll-Filtrierpapier wurde möglichst exakt in 1 cm breite und 40 cm lange Streifen geschnitten und die einzelnen Streifen von Hand durch eine jeweils 5proz. Lösung der einzelnen Proben gezogen und anschließend bei konstantem Druck abgequetscht. Nach kurzem Verhängen an der Luft sind die Streifen soweit vorgetrocknet, daß die weitere Behandlung ohne Gefahr einer Beschädigung erfolgen kann. Man legt 24 Stunden in einen Exsikkator über Kalziumchlorid ein und konditioniert anschließend bei 55 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit für den Reißversuch. Dieser selbst wird in einem Raum von gleicher Feuchtigkeit bei einer Einspannlänge von 300 mm, 5 g Vorbelastung und 200 mm/Minute Reißgeschwindigkeit im Schopper-Garnreißapparat vorgenommen, wobei sich die in Tabelle III mitgeteilten Mittelwerte aus je 10 Einzelbestimmungen ergeben:

Tabelle III. Reißzahlen geleimter Papierstreifen.

Abbauzeit	Reißzahl in g
ungeleimt	1520
0	2970
1	2930
2	3040
4	2970
8	1830
16	1760
24	2230

Man erkennt, daß die Festigkeit der geleimten Streifen nach anfänglicher Konstanz besonders bei den Proben 8 und 16 erheblich abgenommen hat. Eigenartigerweise wird aber dann bei Probe 24, die die niedrigste Reißzahl ergeben sollte, wieder ein beträchtlicher Anstieg festgestellt, eine Erscheinung, für die eine ausreichende Erklärung vorläufig fehlt. Es wäre vielleicht denkbar, daß der Papierstreifen trotz gleicher Behandlung von dieser Lösung infolge ihrer Dünnflüssigkeit mehr aufgenommen hat und dadurch eine höhere Reißzahl vortäuscht, als der Klebkraft des Präparates entsprechen würde.

Abbau durch proteolytische Fermente.

Chymase. Untersucht man den Abbau von Glutin und technischen Glutinpräparaten unter Ausschluß einer nennenswerten sauren oder alkalischen Hydrolyse, so liegt es nahe, die Wirkung proteolytischer Fermente mit heranzuziehen, da sich der fermentative Abbau durch die Wahl der Fermente und die Versuchsbedingungen verhältnismäßig gut spezifizieren und reproduzieren läßt. Zu den hier mitgeteilten Versuchen wurden drei Fermente herangezogen, und zwar Kälberlab (Chymase), Pepsin und Trypsin jeweils annähernd im Bereich ihrer optimalen Wirksamkeit, jedoch unter p_H-Bedingungen, bei denen eine nennenswerte saure oder alkalische Hydrolyse ausgeschlossen ist. Daß auch die Chymase mit untersucht wurde, obwohl bekannt ist[6]), daß Kälberlab als eine fast spezifisch wirkende Kasease anzusprechen ist und auf die meisten anderen nativen Proteine kaum nennenswert einwirkt[7]), hat seinen Grund darin, daß festgestellt werden sollte, ob diese Verhältnisse auch gegenüber technischen Präparaten mit höherem Gehalt an bereits abgebautem Eiweiß bestehen bleiben; denn da die Wirkung der Chymase innerhalb ihres optimalen p_H-Bereiches als eine vorwiegend desaggregierende beschrieben wird[8]), konnte die Frage gestellt werden, ob diese desaggregierende Wirkung — wenn auch kaum feststellbar gegenüber nativem Glutin — nicht doch zu meßbaren Ergebnissen bei dem vorliegenden Knochenleimpräparat führen würde. Tatsächlich ist dies auch der Fall, indem festgestellt werden konnte, daß die Gelatinierungstemperatur und -geschwindigkeit sowie die Gallertfestigkeit vergleichbarer gelabter[9]) Lösungen gegenüber den ungelabten beträchtlich abnehmen. Während z. B. ein frisch hergestelltes 20proz. Sol bei 23,4° nach 12stündigem Stehen zu einer weichen Gallerte durcherstarrt, bleibt eine gelabte Lösung unter den gleichen Bedingungen vollkommen flüssig. Allerdings ist dies auch die einzige Beobachtung, die eine nachweisbare Wirkung des Labs erkennen läßt.

Die bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessenen Viskositäten weisen nur sehr geringfügige Unterschiede auf, und der formoltitrierbare Stickstoff ist erwartungsgemäß bei beiden Präparaten nahezu konstant[10]).

[5]) H. Bechhold, S. Neumann, Z. angew. Chem. 37, 534 (1924).

[6]) C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., II. Bd., 977ff.

[7]) E. Bamann, K. Myrbäck, Methoden der Fermentforschung, Bd. II (Leipzig 1941), 2086f.

[8]) Vgl. aber hierzu E. Bamann, K. Myrbäck, loc. cit Bd. I, 485.

[9]) Es sei gestattet, diese Ausdrucksweise der Kürze wegen anzuwenden, obwohl von einer Labwirkung im engeren Sinne kaum gesprochen werden kann.

[10]) Es scheint, daß die desaggregierende Wirkung der Chymase sich hier auf eine Aufspaltung in geo-

Tabelle IV. Durchlaufzeiten in Sekunden von nativen und gelabten Leimlösungen (Mittelwerte aus je 10 Bestimmungen, W.W. des Viskos. 27 Sek./20° C).

Präparat	1%/20°	5%/20°	5%/30°	5%/50°.
unbehand.	29,7	—	52,7	31,8
gelabt	29,6	—	52,1	31,4

Die mit den 5proz. Verdünnungen bei 20° C gewonnenen Werte sind in der Tabelle IV nicht angeführt. Beide Lösungen zeigen bei dieser Temperatur so starke Alterungseffekte, daß selbst bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen keine brauchbaren Zahlen mehr erhalten werden können. Immerhin steigt die Viskosität der ungelabten Lösung bei 10 aufeinanderfolgenden Messungen im gleichen Zeitraum von 70,9 auf 87,7 Sek., während diejenige der gelabten Lösung nur von 76,8 auf 82,5 steigt. Dieser Unterschied im zeitlichen Viskositätsanstieg vergleichbarer Lösungen kann ebenfalls als Folge einer tatsächlich eingetretenen Desaggregierung bei der gelabten Lösung gedeutet werden, wenn man annimmt, daß die höhere Aggregationsstufe den größeren Beitrag zur Alterung liefert. Zur Herstellung der labhaltigen Lösungen wurde ein Labpräparat der Fa. Dr. Grübler & Co. in Leipzig verwendet, von dem etwa die 10fache Menge der zur Erzielung der auf Frischmilch berechneten Labwirkung zur Anwendung kam (0,1 g Lab, 1 g Glyzerin, 2 g Alkohol, 2 g NaCl auf 30 g Trockenleim, 20proz. Sole). Beide Präparate, das gelabte und das ungelabte, wurden 24 Stunden bei 37° im Brutschrank gehalten. Der p_H-Wert der beiden Lösungen wurde potentiometrisch innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmend zu 5,18 bei 18° C ermittelt. Die Bestimmung des Formolstickstoffs nach Sörensen ergab die Werte 4,3 bzw. 4,4 mg NH_2—N/g Leim, während die Rubinzahl des gelabten Präparates zu 0,04 gefunden wurde.

Pepsin. Bedeutend kräftiger und weiterführend ist die proteolytische Wirkung des Pepsins auf fast alle genuinen Eiweiße. Der Abbau geht innerhalb der in Frage kommenden p_H-Bereiche durchweg bis zu den Polypeptiden, jedoch werden diese selbst nicht nennenswert gespalten. Insbesondere werden auch Kollagen und Glutin, wenn auch langsamer, angegriffen. Das Wirkungsoptimum liegt bei etwa p_H 1,6—2,0, das Beständigkeitsoptimum bei p_H 3,5, doch beginnt der wirksame Abbau schon bei bedeutend geringerer Wasserstoffionen-Konzentration bis etwa p_H 5[11]). Da nachweisbare Pepsinwirkung sogar noch bis fast zum Neutralpunkt verfolgt werden kann, ist es durchaus sinngemäß, Leimpräparate durch Pepsin auch oberhalb des optimalen p_H-Wertes abzubauen, wenn besondere Gründe dafür vorliegen. Es werden daher im folgenden Ergebnisse mitgeteilt, die beim Abbau eines handelsüblichen Knochenperlleims mit Pepsin bei verschiedenen Zusätzen von HCl erzielt wurden.

Zur Herstellung der peptischen Verdauungen wurde ebenfalls ein Präparat der Firma Grübler & Co., Leipzig, verwendet und folgendermaßen verfahren: In geeigneten Meßkolben werden Leimlösungen so angesetzt, daß dieselben beim Auffüllen der Kolben bis zur Marke genau 20proz., bezogen auf 85proz. Trockenleim, sind. Die Ansätze werden bei 37° im Brutschrank 48 Stunden lang unter häufigem Umschütteln gehalten und darauf als Stammlösungen der für die einzelnen Untersuchungen herzustellenden Verdünnungen verwendet. Alle Messungen wurden mit frisch hergestellten Lösungen unter Vermeidung schädlicher Zeitverluste durchgeführt, um zu verhindern, daß unkontrollierbare Fehler durch verschiedenes Altern der einzelnen Präparate eingeschleppt werden. Die pepsinhaltigen Lösungen enthalten, mit Ausnahme der Verdauung IV (1 Proz. Pepsin), 0,2 Proz. Pepsin Grübler, berechnet auf Trockenleim, alle Lösungen außerdem 0,02 Proz. Formaldehyd 40proz., eine Menge, die absichtlich unter dem Schwellenwert von etwa 0,05 Proz. für die beginnende Gerbung des Leimes gehalten ist[12]). Im übrigen wurde Wert auf möglichst steriles Arbeiten gelegt, um eine ausreichende Haltbarkeit der Proben zu erzielen. Untersucht wurden insgesamt 4 Verdauungspräparate I—IV im Vergleich zur unverdauten Lösung, und zwar enthielten die verdauten Proben II, III und IV solche Zusätze an HCl, daß die Endkonzentrationen dieser Lösungen n/1000, n/100 und n/20 HCl betrugen, während Präparat I keinen Säurezusatz enthielt. Die Resultate wurden außerdem verglichen mit den Ergebnissen des oben beschriebenen thermischen Abbaues durch 24stündiges Kochen. Die gewonnenen Zahlen sind in Tabelle V zusammengestellt.

Zu den einzelnen Spalten von Tabelle V sind einige Bemerkungen zu machen, die sich auf die

metrisch ähnliche Teilchen beschränkt, so daß infolge der geringen Beeinflussung des Formfaktors eine nennenswerte Änderung der Viskosität in Übereinstimmung mit hydrodynamischen Vorstellungen nicht zu erwarten ist. Vgl. hierzu auch W. Philippoff, Kolloid-Z. **100**, 320 (1942).

[11]) C. Oppenheimer, loc. cit., S. 943ff.
[12]) O. Gerngroß, E. Goebel, loc. cit., S. 84.

Methodik der durchgeführten Untersuchungen beziehen.

p_H-Wert-Bestimmung. Die p_H-Werte der einzelnen Proben wurden potentiometrisch an den 2proz. Verdünnungen gemessen und dabei mehrere apparative Einrichtungen miteinander verglichen (Ultraionograph und Präzisions-Ionometer von Lautenschläger, Pehavi-Gerät von Hartmann & Braun, Glaselektroden HCl und HCl—Chinhydron sowie strömender Wasserstoff gegen Kalomel). Bekanntlich bietet die exakte Messung von eiweißhaltigen Lösungen gewisse Schwierigkeiten, doch konnten genügend übereinstimmende Werte erzielt werden. Die Tabelle gibt Mittelwerte aus mehreren Messungen an. Die durch die hohe Pufferwirkung des Ampholyten bewirkte Zurückdrängung der Wasserstoffionen-Konzentration der Verdauung IV (n/20 HCl) bis auf den p_H-Wert von 3,86 bildet eine ausreichende Begrenzung der Versuchsreihe, da Verdauung IV ohne vorhergehende Reinigung bereits keine meßbare schutzkolloide Wirkung mehr besitzt.

Viskositätsmessungen. Die Viskositäten waren bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}1^0$ genügend reproduzierbar. Die Tabelle enthält Mittelwerte aus je 10 Einzelmessungen. Nur wo Thixotropie festgestellt wurde, wurden die Anfangswerte miteinander verglichen. Einige Messungen mußten ausgeschlossen werden, da die betreffenden Sole schon während der Messungen stärkere Flockungen ausschieden, die die Konzentration in unkontrollierbarer Weise veränderten.

Rubinzahlen. Die Zahlen geben die sogenannte untere Rubinzahl nach Wo. Ostwald an. Sie ließen sich in allen Fällen einwandfrei bestimmen, mit Ausnahme von Verdauung IV, die keine Schutzwirkung gegenüber Kongorubinsol mehr besitzt. Ein Zusatz von 0,1 ccm der 10proz. Lösung von Verdauung IV bewirkt sofortigen Farbumschlag ohne Zusatz von KCl. Bei vorschriftsmäßiger Ausführung mit KCl schlägt die Probe mit 0,04 ccm 10proz. Leimlösung langsamer um als diejenige mit 0,02 ccm, doch ist hierin eine Gegenwirkung zwischen Schutzkolloid und fällendem Ion und keine Sensibilisierung zu erblicken, da die dialysierte Lösung IV ihre volle Schutzwirkung gegenüber Rubinsol bei den in Frage kommenden Konzentrationen entfaltet, wie auch am Beispiel der essigsauren Leimlösungen nachgewiesen werden konnte. Es liegt demnach einwandfrei H-Ionenwirkung vor.

Formoltitration nach Sörensen. Die angegebenen Formolzahlen wurden nach der bei

Tabelle V. Peptische Verdauung von Knochenleim.

Präparat	p_H-Wert 18° C	Viskosität Durchlaufzeit i. Sek. u. rel. Viskosität $\eta_{rel.}$ W. W. 77 Sek./20° und 63 Sek./30° 2proz. Sol/20° C	5proz. Sol/30° C	Rubinzahl nach Ostwald	Formolstickstoff nach Sörensen mg/g Trockenleim	Alkohol—Alkali-Titr. nach W.-WL. mg/g Leim	NH_2-N nach van Slyke mg/g Leim	Reißzahlen in g
Unverdaut	5,27	120,0	175,8[1])	0,03	4,3	10,2	10,6	642[5])
Pept. I	5,15	119,1	149,2[1])	0,03	4,7	11,2	11,1	597[5])
Pept. II	5,13	112,3	148,8[1])	0,03	4,9	11,4	11,0	586[5])
Pept. III	4,93	108,1	145,7[1])	0,05	5,4	11,8	11,3	556[5])
Pept. IV	3,86	—[4])	121,2	flockt[3])	6,1	12,0	11,8	532[5])
Therm. 24 Std.	5,38[2])	—	119,4	0,05	5,8	12,0	12,2	555[5])
Protalb. Na	7,35	—	—	0,25	—	—	—	—
Lysalb. Na	5,22	—	—	2,5	—	—	—	—

[1]) Thixotrop.
[2]) Geringer Anstieg, vielleicht durch CO_2-Abgabe.
[3]) Das ungereinigte Sol IV flockt Rubinsol ohne KCl-Zusatz.
[4]) Sol flockt teilweise.
[5]) Ungeschlichtetes Rohgarn 546.

O. Gerngroß, E. Goebel[13]) zitierten einfachen Methode ermittelt. Bei der Ausführung der Titrationen ohne und mit Formaldehyd in zwei verschiedenen Proben oder mit einer einzigen Probe hintereinander wurde kein Unterschied gefunden. Indessen sind die gewonnenen Werte mit Vorsicht zu betrachten, da verschiedene Umstände den Wert der Methode beeinträchtigen. Speziell bei Leim und Gelatine stört der hohe Gehalt an α-Prolin[14]). Die kompliziertere Ausführung nach König, Großfeld[15]) ergibt z. B. für Verdauung III den Wert 6,0 statt 5,4 mg Formolstickstoff pro g Trockenleim. Auffällig bleibt vor allem die schlechte Übereinstimmung der Formolzahlen mit den nach Willstätter, Waldschmidt-Leitz und nach van Slyke gefundenen Werten für den Aminostickstoff, obwohl dieselbe teilweise durch die Verwendung verschiedener Indikatoren bedingt sein kann (Umschlag Phenolphthalein bei 8,3, Thymolphthalein 9,2). Dagegen konnte der stetige Anstieg der Formolzahlen mit steigender Peptolyse wohl einwandfrei erfaßt werden.

Alkohol-Alkali-Titration nach Willstätter, Waldschmidt-Leitz[16]). Diese Titration wurde mit je 5 ccm der 20proz. Lösung ausgeführt. Da zur quantitativen Erfassung der Polypeptide schon Alkoholkonzentrationen von 40 bis 50 Proz. ausreichen, läßt sich die Methode bei einiger Vorsicht einwandfrei, das heißt ohne nennenswerte Flockung der Leimlösung beim Zusatz des Alkohols ausführen. Man arbeitet zweckmäßig bei einer Temperatur von 50 bis 60° C und titriert bis zur kräftigen, rotstichigen Blaufärbung. Es wurde auch versucht, eventuell vorhandene einfache Aminosäuren durch Ausführung der Bestimmung in 97proz. Alkohol zu erfassen, doch scheiterte dieser Versuch an der Unmöglichkeit, den Leim unter diesen Bedingungen quantitativ in Lösung bzw. feinster Dispersion zu halten. Bei allen Bestimmungen wurden die bei den einzelnen Präparaten zugesetzten Säuremengen (Verdauung II, III und IV) vorher durch die äquivalenten Mengen Lauge neutralisiert.

Aminostickstoff nach van Slyke[17]). Diese Methode wird allgemein als die zuverlässigste beurteilt, da sie infolge der Austreibung des Stickstoffes aus dem Reaktionsgemisch in gasförmigem Zustand quantitativ verlaufen sollte und nicht mit den Fehlerquellen der Titrationen infolge ungenügenden scharfen Farbumschlages behaftet ist. Die Ausführung erfolgte in der bei Rona[18]) beschriebenen Weise unter Benutzung der von der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach, gelieferten apparativen Ausführung. Da die Durchmischung der Reaktionsflüssigkeit in dem zylindrischen Reaktionsgefäß bei dieser Ausführung eine ungenügende ist, wurde der Apparat dadurch verbessert, daß ein birnenförmiges Reaktionsgefäß eingebaut wurde[19]). Die angesäuerten Verdauungsproben werden ebenfalls vorher mit der berechneten Menge KOH neutralisiert. Auch der Einfluß der Reaktionsdauer wurde überprüft und bei Verdoppelung der Reaktionszeit von 6 auf 12 Minuten in einem Falle eine Zunahme des Aminostickstoffes um etwa 4 Proz. gefunden, was allerdings noch in die Fehlergrenze fallen kann[20]). Unverkennbar ist aber auch hier der positive Gang der gefundenen Zahlen bei den einzelnen peptischen Verdauungen sowie ferner die recht gute Übereinstimmung mit den nach Willstätter, Waldschmidt-Leitz erhaltenen Werten.

Reißzahlen geschlichteter Garne. In der letzten Kolonne der Tabelle V sind einige Zahlen angegeben, deren Bedeutung in folgendem zu erkennen ist: Man kann annehmen, daß die sogenannte Schlichtwirkung des Leimes bei Faserstoffen (Verkleben der Einzelfaserbündel bei Garnen) im Zusammenhang steht mit seinem Gelatinierungsvermögen und seiner Gallertfestigkeit unter vergleichbaren Bedingungen (über qualitative Beobachtungen hierzu vgl. unten). Es wurde daher in ähnlicher Weise, wie oben für die Papierleimung beschrieben, Baumwollgarn[21]) in Strangform in den 10proz. Lösungen kurz getaucht und anschließend geschleudert. Dann wurden die Stränge geöffnet, parallelisiert (um ein Verkleben zu vermeiden) und 24 Stunden im Exsikkator über Kalziumchlorid getrocknet. Die

[13]) O. Gerngroß, E. Goebel, loc. cit., S. 25.

[14]) Vgl. hierzu und zum folgenden E. Bamann, K. Myrbäck, loc. cit., Bd. I, S. 474f.

[15]) König, Großfeld, Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **27**, 508 (1914), zitiert in H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, VI. Aufl., 467.

[16]) R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2988 (1921).

[17]) D. D. van Slyke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3170 (1910).

[18]) P. Rona, Fermentmethoden (Berlin 1926), 246ff.

[19]) Ein Nachteil beim Arbeiten mit Leim ist die sehr starke Schaumentwicklung, die auch durch reichlichen Zusatz von Oktylalkohol nicht genügend unterdrückt werden kann. Man ist gezwungen, den ganzen Schaum nach Beendigung der Reaktion in die Bürette mit herüberzunehmen, wodurch infolge der Verschmierung der Bürette — besonders durch den Fettalkohol — Ablesefehler entstehen können.

[20]) A. Bertho, W. Grassmann, Biochemisches Praktikum (Berlin und Leipzig 1936), 57ff.

[21]) Baumwollmakogarn N_e 30/2.

gesäuerten Verdauungen II—IV wurden auch hier wieder vorher neutralisiert, um eine, wenn auch noch so geringe, Säureschädigung der Faser zu vermeiden. Die getrockneten Strängchen werden alsdann bei 70 Proz. rel. Luftfeuchtigkeit konditioniert und anschließend auf dem Schopperschen Garnreißapparat bei 300 mm Einspannlänge, 5 g Vorbelastung und 20° C gerissen (Reißgeschwindigkeit 200 mm/Minute). Die mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte aus je 20 Einzelbestimmungen. Man erkennt neben der erheblichen Schlichtwirkung durch den unbehandelten Leim die stetige Abnahme derselben bei den einzelnen Verdauungsproben. In Griff und Weichheit unterscheidet sich allerdings nur Probe I (unverdaut) von allen übrigen durch ihre bedeutend größere Härte, während zwischen den einzelnen Verdauungsproben keine nennenswerten Unterschiede festzustellen sind.

Trypsin. Über die Wirkung des Pepsins hinaus geht der Abbau der Proteine mit Pankreatin bzw. aktiviertem Trypsin bei schwach alkalischer Reaktion, indem unter diesen Bedingungen Polypeptide zu einfachen Aminosäuren hydrolysiert werden. Es wurde ebenfalls wieder ein Präparat von Grübler, Leipzig, verwendet und 20 proz. Lösungen zweier verschiedener Knochenleime (unverdaut I und II) mit einem Gehalt von je 0,1 Proz. Trypsin und verschiedenen Zusätzen von Alkali (Trypt. I $^1/_{1000}$ n NaOH, Trypt. II $^1/_{50}$ n NaOH) nach 24stündiger Einwirkung bei 37° miteinander verglichen. Die Ergebnisse faßt Tabelle VI zusammen.

Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen den Werten nach Willstätter, Waldschmidt-Leitz und nach van Slyke eine hinreichend gute, besonders wenn man die bereits geschilderten Schwierigkeiten einer van Slyke-Bestimmung von Leimpräparaten berücksichtigt. Dagegen liegen die Formolzahlen offenbar wieder zu niedrig, wenn auch ihr Gang sich den allgemeinen Erwartungen fügt.

Gelatinierungstemperatur, Gelatinierungsgeschwindigkeit und Gallertfestigkeit. Die mit geleimten Papierstreifen und geschlichteten Garnen durchgeführten Reißversuche stehen in direktem Zusammenhang mit diesen für die Beurteilung von Qualität und Abbaugrad von Leimen so wichtigen Größen. Da indessen an eine eigentliche Leimprüfung selbst weniger gedacht worden war, wurde von quantitativen Messungen hier Abstand genommen. Qualitative Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen und nach verschiedenen Zeiten erlauben jedoch die Aufstellung einer Reihe, in

Tabelle VI. Tryptische Verdauung von Knochenleim.

Präparat	p_H-Wert 18° C	Viskosität Durchlaufzeiten in Sekunden und rel. Viskosität η_{rel} W.W. 77 Sek./20° und 63 Sek./30°		Rubinzal nach Ostwald	Formolstickstoff nach Sörensen	Alkohol—Alkali-Titr. nach W.-WL.	NH_2-N nach van Slyke
		2proz. Sol/20° C	5proz. Sol/30° C		mg/g Trockenleim	mg/g Leim	mg/g Leim
Unverd. I	5,27	120,0	175,8	2,831	0,03	4,3	10,2	10,6
Trypt. I	5,35	111,7	122,7	1,976	0,03	5,8	12,7	13,0
Unverd. II	6,05	140,5[1])	255,0[2])	4,106	0,02	4,6	8,9	8,4
Trypt. II	7,03	119,3	142,3	2,291	0,02	6,8	11,8	11,2

[1]) Alterung.
[2]) Thixotropie.

der die einzelnen Präparate mit abnehmender Größe obiger Eigenschaften, und zwar ohne Berücksichtigung des Einflusses der verschiedenen p_H-Werte, geordnet sind:

Unbehandelter Leim II
Unbehandelter Leim I
Abbauprodukt mit Chymase
Peptische Verdauung I und II
Peptische Verdauung III
Tryptische Verdauung I und
Thermischer Abbau 24 Stunden
Peptische Verdauung IV und
Tryptische Verdauung II

Zusammenfassung.

Es wird über Abbauversuche an technischen Knochenleimen berichtet und die desaggregierende bzw. hydrolytische Wirkung verschiedener Abbaumethoden unter Ausschluß der normalen sauren oder alkalischen Hydrolyse durch die messende Verfolgung wesentlicher Eigenschaften, wie Viskosität, schutzkolloides Verhalten und spezielle textilistische Wirkungen, ermittelt. Zur Unterscheidung der mizellaren Desaggregation von der echten Hydrolyse werden die Aminostickstoff-Bestimmungsmethoden nach Sörensen, Willstätter-Waldschmidt-Leitz und van Slyke herangezogen. Bei der Beobachtung des thermischen Abbaus durch bis zu 24stündigem Kochen ergibt sich neben der zu erwartenden Desaggregation auch eine deutlich feststellbare hydrolytische Spaltung, wie aus dem Ansteigen der Formolzahlen hervorgeht. Es wird angenommen, daß die von der Fabrikation her bereits stärker abgebauten Knochenleime der Thermolyse leichter unterliegen als hochaggregierte native Präparate.

Die Verfolgung der Einwirkung proteolytischer Fermente auf Knochenleime, besonders unter Bedingungen, die von den für die einzelnen Fermente optimalen abweichen, führt im ganzen zu Ergebnissen, die den Erwartungen entsprechen. Während Chymase ausschließlich in geringem Maße desaggregierend wirkt, kann sowohl die peptische wie die tryptische Verdauung auch unter milden Bedingungen (bei nicht optimalem p_H) zu Ergebnissen führen, die im Sinne der Zielsetzung dieser Untersuchungen liegen.

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden
(Direktor: Prof. Dr.-Ing. W. Schramek).

Über die Abhängigkeit der Viskosität von Nitrozelluloselösungen vom Veresterungsgrad.

Von H. A. Wannow (Dresden).

(Eingegangen am 24. September 1942)

Entsprechend der Bedeutung, welche die Bestimmung der Viskosität der Lösungen hochpolymerer Stoffe für die Industrie erlangt hat, haben ihre theoretischen Grundlagen ein großes Interesse gefunden. Deshalb ist der Einfluß der einzelnen Faktoren, beispielsweise Lösungsmittel, Substitutionsgruppen u. a. m., auf die Viskosität der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden.

So liegen auch bereits über die Viskosität von Nitrozelluloselösungen in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt Untersuchungen vor, von denen hier die Arbeiten von Schiemann und Kühne[1]), Krüger[2]), Rogowin und Schachower[3]), Berl und Hefter[4]) genannt seien. Sämtliche Autoren finden eine Zunahme der Viskosität der Lösungen der Nitrozellulose mit steigendem Stickstoffgehalt. Die genannten Verfasser haben jedoch die Viskositätsmessungen an Zellulosenitraten durchgeführt, die nach der üblichen Nitriermethode, durch Behandlung der Zellulose mit Gemischen von Salpetersäure—Schwefelsäure—Wasser, hergestellt wurden. Nach Untersuchungen von Staudinger und Mohr[5]) ist bei dieser Nitriermethode ein Abbau der Zellulose nicht zu vermeiden, der in seiner Stärke von der Zusammensetzung der Nitriersäure, Temperatur, Einwirkungsdauer abhängt. Bekanntlich ruft der Molekülabbau eine Viskositätsverminderung hervor,

[1]) G. Schiemann und S. Kühne, Cellulosechem. **15**, 78 (1934).
[2]) D. Krüger, Cellulosechem. **15**, 85 (1934).
[3]) B. Rogowin und M. Schachower, Angew. Chem. **48**, 647 (1935).
[4]) E. Berl und O. Hefter, Cellulosechem. **14**, 65 (1933).
[5]) H. Staudinger und R. Mohr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

welche die quantitative Erfassung des Einflusses des Stickstoffgehaltes auf die Viskosität der Nitrozellulose unmöglich macht. Exakte Messungen der Abhängigkeit des Veresterungsgrades auf die Viskosität können daher nur an Nitrozellulosen gleichen Polymerisationsgrades, aber verschiedenen Stickstoffgehaltes durchgeführt werden. Die Herstellung von Zellulosenitraten mit verschiedenen N-Gehalten darf daher nicht nach den üblichen Methoden geschehen, sondern muß unter besonders schonenden Bedingungen mit geeigneten Nitriersäuren durchgeführt werden, um einen hydrolytischen Abbau der Zellulose zu vermeiden. Es hat sich gezeigt, daß Nitriergemische, welche an Stelle von Schwefelsäure Phosphorsäure bzw. Mischungen von Phosphorsäure mit Phosphorpentoxyd enthalten, diesen Forderungen ausreichend genügen[6]).

Vorliegende Arbeit hat das Ziel, die Abhängigkeit der Viskosität der Nitrozellulose vom Veresterungsgrad festzustellen. Parallel mit den viskosimetrischen Messungen wurden osmometrische Bestimmungen des Molekulargewichtes durchgeführt, um festzustellen, ob der Polymerisationsgrad bei sämtlichen Nitraten tatsächlich gleich ist.

Experimentelles.

Nitrierung.

Als Ausgangszellulosen dienten zwei Industriezellwollen:

1. Flox 38/15 von einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 295 in Kuoxam.
2. Lanusa von einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 525.

Die Fasern, welche vor der Nitrierung sorgfältig durch Behandlung mit Alkohol und Toluol entaviviert wurden, wurden dann mit Gemischen von rauchender Salpetersäure, Phosphorsäure und Phosphorpentoxyd behandelt. Die Verwendung von Phosphorsäure an Stelle der üblichen Schwefelsäure hat wie oben erwähnt den Vorteil, daß die abbauende Wirkung der Phosphorsäure sehr viel geringer ist als die der Schwefelsäure.

Es wurden folgende Nitriergemische verwendet:

*) I) 100 Gew.-Tl. 85proz. Phosphorsäure (spez. Gew. 1,70).
114 Gew.-Tl. Phosphorpentoxyd.
140 Gew.-Tl. rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,52).
Nitrierzeit: 1 Stunde bei 20° C.

*) Nitriergemisch I entspricht dem Gemisch von H. Dolmetsch und Fr. Reinecke, Zellwolle u. Dtsch. Kunstseiden-Z. 5 (1939).

**) II) 5 Gew.-Tl. krist. Phosphorsäure ($H_3PO_4 + {}^1/_2\ H_2O$).
4 Gew.-Tl. Phosphorpentoxyd.
6 Gew.-Tl. rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,52).
Nitrierzeit: 1 Stunde bei 0° C.

**) Nitriergemisch II entspricht dem Gemisch von H. Staudinger und R. Mohr, loc. cit.

III) 100 Gew.-Tl. 85proz. Phosphorsäure (1,70).
25 Gew.-Tl. Phosphorpentoxyd.
50 Gew.-Tl. rauchende Salpetersäure (1,52)
Nitrierzeit: 1 Stunde bei 20° C.

IV) 100 Gew.-Tl. 85proz. Phosphorsäure (1,70).
25 Gew.-Tl. Phosphorpentoxyd.
33 Gew.-Tl. rauchende Salpetersäure (1,52).
Nitrierzeit: 1 Stunde bei 20° C.

V) 100 Gew.-Tl. 85proz. Phosphorsäure (1,70).
25 Gew.-Tl. Phosphorpentoxyd.
17 Gew.-Tl. rauchende Salpetersäure (1,52).
Nitrierzeit: 1 Stunde bei 20° C.

Die Nitrierung wurde an 1—2 g luftfeuchtem, gut aufgelockertem Fasermaterial in Steilbrustflaschen durchgeführt, wobei für 1 g Zellulose 100 ccm Nitriergemisch genommen wurden. Zur Verteilung des Fasermaterials und besseren Durchmischung wurde öfters umgeschüttelt. Nach Beendigung der Nitrierung wurde die Faserprobe auf einer Nutsche von der überschüssigen Nitriersäure befreit, dann mit eisgekühlter 50proz. Essigsäure ausgewaschen und 24 Stunden mit fließendem dest. Wasser gewaschen. Die hochnitrierten Produkte wurden anschließend durch Behandlung mit Methylalkohol stabilisiert. Vor Ausführung der Messungen wurden die Nitrate im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Stickstoffbestimmung.

Zur Bestimmung des Veresterungsgrades diente das schlauchlose Nitrometer für halbmikrochemische Arbeitsweise von Berl und Mitarbeitern[7]), das bei Anwendung kleiner Substanzmengen (ca. 40—50 mg) gute Ergebnisse liefert, wie Probeanalysen mit KNO_3 ergaben.

Nitriergemisch	Flox in Proz. N	Lanusa in Proz. N
I	13,79	13,85
II	13,60	—
III	12,75	12,56
IV	12,11	—
V	10,70	11,49

[6]) A. af Ekenstam, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 549 (1936).

[7]) E. Berl, K. Hofmann und R. Bemmann, Chem. Fabrik **32**, 359 (1929).

Ausführung der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Bestimmung des osmotischen Drucks der Nitrozellulosen in Azeton geschah in Osmometern mit Gleichgewichtseinstellung nach G. V. Schulz[8]). Als Membranen dienten Ultrazellafilter „feinst" der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Die Osmometergefäße befanden sich in einem Thermostaten von einer Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}01°$ C. Die Steighöhen wurden über einen längeren Zeitraum von 1 Woche beobachtet, wobei kein Abfall festzustellen war. Demnach scheint die Diffusion der Anteile von kleinem Molekulargewicht durch die Membrane unbedeutend zu sein.

In Tabelle I sind die Versuchsdaten der osmotischen Messungen zusammengefaßt. Fig. 1 zeigt die Ergebnisse in graphischer Darstellung. Dort sind die reduzierten osmotischen Drucke P/c gegen c (c = Konzentration in g/l) aufgetragen, wobei gerade Linien erhalten werden, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von K. H. Meyer und E. Wolff[9]) ist, die bei Nitrozellulosen von verschiedenen Molekulargewichten auch parallele Geraden fanden.

Tabelle I. Osmotische Messungen an verschieden stark nitrierter Flox.

c	Azeton mm	$P \cdot 10^4$	$P/c \cdot 10^4$
	10,70 Proz. N		
2,490	19,0	14,57	5,85
3,834	33,0	25,30	6,60
6,630	65,1	49,91	7,53
	12,11 Proz. N		
2,520	18,7	14,34	5,69
3,712	30,4	23,31	6,28
5,010	42,2	32,35	6,46
6,978	63,3	48,53	6,95
9,380	96,4	73,91	7,88
	12,75 Proz. N		
2,536	18,5	14,19	5,60
3,832	29,9	22,92	5,98
4,960	40,0	30,67	6,18
7,010	62,6	48,00	6,85
9,910	99,1	76,00	7,66
	13,60 Proz. N		
2,500	17,3	13,26	5,30
3,760	27,6	21,16	5,63
5,000	38,3	29,36	5,87
7,000	57,6	44,16	6,31
	13,79 Proz. N		
2,500	16,8	12,88	5,15
3,760	26,2	20,09	5,34
5,000	37,4	28,67	5,73
7,030	57,2	43,85	6,24
10,00	90,5	69,39	6,94

[8]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 317 (1936).

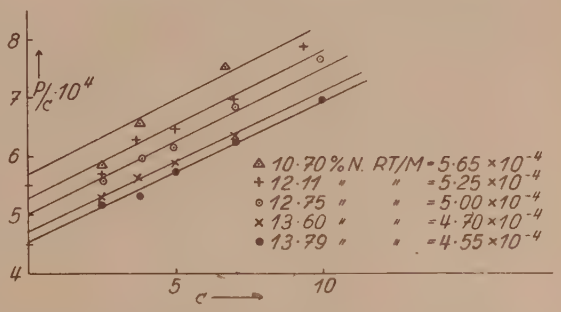


Fig. 1. Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Drucks von der Konzentration bei verschieden stark nitrierter Flox-Faser.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes aus den anomalen osmotischen Drucken wurde nach der Methode von Wo. Ostwald[10]) durchgeführt. Trägt man den reduzierten osmotischen Druck (P/c) als Ordinate gegen die Konzentration (c) als Abszisse auf und extrapoliert graphisch auf $c = 0$, so ist der Wert des Ordinatenabschnitts $= RT/M$, denn

$$\lim [P/c]_{c \to 0} = \frac{RT}{M}.$$

Die auf diese Weise ermittelten Molekulargewichte dividiert durch das Gewicht der nitrierten Monose ergibt den Polymerisationsgrad, d. h. die Anzahl der Grundbausteine im Molekül.

Ausführung der Viskositätsmessungen.

Als Viskosimeter dienten Kapillarviskosimeter nach Ostwald mit etwa folgenden Abmessungen: Kapillarradius = 0,19 mm, Kapillarlänge = 9 cm, Ausflußvolumen = 2 cm, Durchflußzeit von Wasser bei 20° C = 400 Sek. Die Korrektur für die kinetische Energie, die Hagenbach-Korrektur, wurde bei der Berechnung der Viskositäten aus den Durchflußzeiten berücksichtigt und mit Hilfe von Normalflüssigkeiten bekannter kinematischer Viskosität ermittelt[11]).

Die Messungen wurden im Ultrathermostaten vorgenommen (Temperaturkonstanz ca. $\pm 0{,}02°$ C). Sämtliche Meßlösungen wurden unter Druck durch Jenaer G 4-Glasfritten filtriert.

Die im Hochvakuum über P_2O_5 getrockneten Nitrozelluloseproben wurden in Meßkölbchen aus Jenaer Glas eingezogen und in Azeton (purissimum, Merck) gelöst. Da es sich zeigte, daß die Proben nicht ganz homogen waren und die Viskositätswerte um so mehr streuen, je kleiner die Einwaage ist, wurde so verfahren, daß zunächst eine Stammlösung hergestellt wurde, aus welcher durch geeignete Verdünnung abgewogener Mengen die Meßlösung bereitet wurde.

[9]) K. H. Meyer und E. Wolff, Kolloid-Z. **89**, 195 (1939).

[10]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

[11]) Vgl. W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942), 52.

In Tabelle II und III sind die Versuchsergebnisse eingetragen, welche an verschieden stark nitrierter Flox und Lanusa erhalten wurden.

Es bedeutet: c die Konzentration in g/Liter; η_{rel} die relative Viskosität = Durchflußzeit Lösung dividiert durch Durchflußzeit Lösungsmittel, unter Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur; η_{sp} die spezifische Viskosität $= \eta_{rel} - 1$. Ferner enthält die Tabelle den Quotienten η_{sp}/c, im folgenden als reduzierte Viskosität bezeichnet.

Fig. 2 und 3 zeigen in graphischer Darstellung die Abhängigkeit von η_{sp}/c von der Konzentration bei Flox- und Lanusafasern von verschiedenen Veresterungsgraden. Wir sehen eine Anzahl übereinander liegender Kurven, die bei den verhältnismäßig niedermolekularen Floxfasern (DP = 295) nur schwach gekrümmt sind, während bei den höhermolekularen Lanusafasern (DP = 535) eine wesentlich stärkere Krümmung vorhanden ist. Auffällig ist, sowohl bei den Flox- als auch bei den Lanusapräparaten, die starke Abhängigkeit der reduzierten Viskositäten von dem Stickstoffgehalt der Zellulosen, die beispielsweise bei Lösungen von einer Konzentration von 1 g/Liter bei Flox sich zwischen 0,184 und 0,358 bewegen, wobei der kleinere Wert der schwach nitrierten Faser von einem N-Gehalt von 10,70 Proz. zukommt und der größere Wert der Faser von einem N-Gehalt von 13,79 Proz. Noch ausgeprägter ist die Abhängigkeit der reduzierten Viskosität vom Veresterungsgrad bei der Lanusafaser.

Tabelle II. Viskosimetrische Messungen an verschieden stark nitrierter Flox.

c	η_{rel}	η_{sp}/c
	10,70 Proz. N	
2,0170	1,4205	0,2085
1,6048	1,3136	0,1954
1,0044	1,1922	0,1914
0,7963	1,1441	0,1809
0,4958	1,0888	0,1791
0,3869	1,0670	0,1732
0,2436	1,0414	0,1700
	12,11 Proz. N	
2,0210	1,4785	0,2368
1,6346	1,3691	0,2258
1,0031	1,2165	0,2158
0,8044	1,1715	0,2132
0,4969	1,1059	0,2131
0,3922	1,0807	0,2058
0,2978	1,0609	0,2045
0,2438	1,0501	0,2055
	12,75 Proz. N	
2,0750	1,5791	0,2791
1,0360	1,2593	0,2503
0,9316	1,2280	0,2447
0,8284	1,2017	0,2435
0,5165	1,1262	0,2443
0,4612	1,1083	0,2346
0,4016	1,0953	0,2373
0,3076	1,0726	0,2360
0,2798	1,0651	0,2327
0,2502	1,0571	0,2282
	13,60 Proz. N	
1,5068	1,5852	0,3884
1,0068	1,3613	0,3589
0,6052	1,2088	0,3450
0,3036	1,0993	0,3271
	13,79 Proz. N	
2,0000	1,8215	0,4107
1,5852	1,6125	0,3864
1,0070	1,3553	0,3528
0,7944	1,2758	0,3472
0,4936	1,1661	0,3365
0,2969	1,0965	0,3251
0,2422	1,0782	0,3229

Tabelle III. Viskosimetrische Messungen an verschieden stark nitrierter Lanusa.

c	η_{rel}	η_{sp}/c
	12,85 Proz. N	
0,9900	1,7989	0,8070
0,7878	1,5913	0,7506
0,4908	1,3445	0,7019
0,3885	1,2694	0,6934
0,2430	1,1623	0,6679
0,1926	1,1262	0,6552
0,1452	1,0938	0,6460
0,1210	1,0783	0,6471
	11,49 Proz. N	
1,0360	1,4094	0,3952
0,8238	1,2994	0,3634
0,5143	1,1856	0,3609
0,2545	1,0899	0,3532
0,2012	1,0692	0,3439
0,1537	1,0530	0,3448
0,1267	1,0434	0,3425
	12,56 Proz. N	
1,0140	1,5192	0,5120
0,8017	1,3870	0,4827
0,5024	1,2296	0,4570
0,4020	1,1844	0,4587
0,2506	1,1127	0,4497
0,1501	1,0670	0,4464

Unabhängig von verschiedenen Einflüssen, wie Strukturviskosität usw., ist der Wert von:

$$\lim \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{Gef \to 0} c \to 0 = K,$$

der von Philippoff[12]) als Viskositätskonstante K bezeichnet wird. Diese Konstante

[12]) W. Philippoff, Kolloid-Z. 98, 90 (1942).

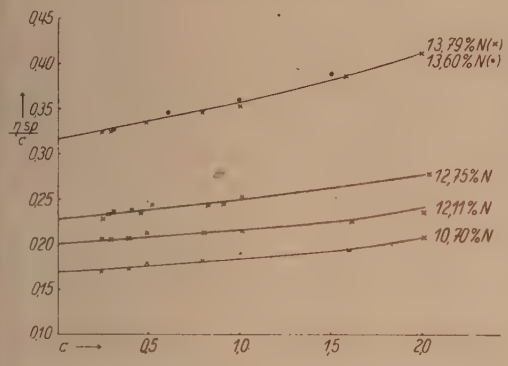


Fig. 2. Abhängigkeit des Wertes η_{sp}/c von der Konzentration bei verschieden stark nitrierter Flox.

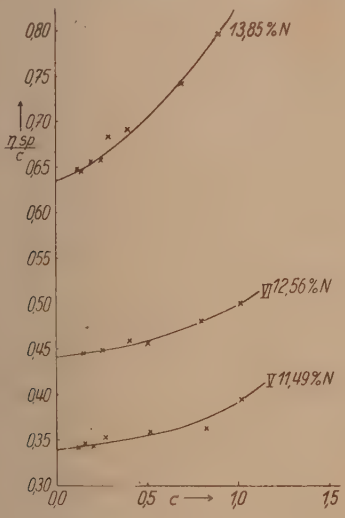


Fig. 3. Abhängigkeit des Wertes η_{sp}/c von der Konzentration bei verschieden stark nitrierter Lanusa.

gibt den Verhältniswert der spezifischen Viskosität (η_{sp}) zur Konzentration (c) bei der Konzentration $c \to 0$ und beim Geschwindigkeitsgefälle (Gef) $\to 0$ an.

Die Bestimmung des Grenzwertes

$$[\eta_{sp}/c]_{c \to 0}$$

geschieht am einfachsten durch graphische Extrapolation, was in unserem Fall durch Verlängerung der Kurven in Fig. 2 und 3 bis zur Ordinatenachse und Bestimmung des Ordinatenabschnitts, der den Grenzwert darstellt, geschieht. Tabelle IV gibt die auf diese Weise ermittelten Werte der Viskositätskonstante für die verschiedenen Stickstoffgehalte wieder. In graphischer Darstellung zeigt Fig. 4 die Abhängigkeit der Viskositätskonstante K vom Stickstoffgehalt. Sowohl bei der Flox als auch bei der Lanusa werden Kurven beobachtet, die steil mit steigendem Veresterungsgrad ansteigen. Es muß an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß die verschiedenen Nitrozellulosen der Flox nahezu den gleichen Polymerisationsgrad besitzen, was die osmotischen Messungen einwandfrei ergeben. Hieraus geht eindeutig hervor, daß die mit dem N-Gehalt steigende Viskosität nicht etwa, wie man annehmen könnte, auf einem verschieden starken Abbau der Zellulose durch die Nitriersäuren beruht, sondern ausschließlich auf dem steigenden Veresterungs-

Tabelle IV. Zusammenfassung der viskosimetrischen und osmometrischen Versuchsergebnisse.

Stickstoffgehalt in Proz.	Viskositätskonstante K	Mol.-Gew. (osmot.)	Gewicht der Monose	Polym.-Grad (osmot.)	$Km.10^4$
		Flox			
13,79	0,316	52 900	291	182	17,7
13,60	0,316	51 200	288	178	17,4
12,75	0,228	48 100	275	175	13,0
12,11	0,200	45 800	265	173	11,6
10,70	0,168	42 600	245	174	9,7
		Lanusa			
13,85	0,634	—	293	—	—
12,56	0,440	—	272	—	—
11,49	0,338	—	256	—	—

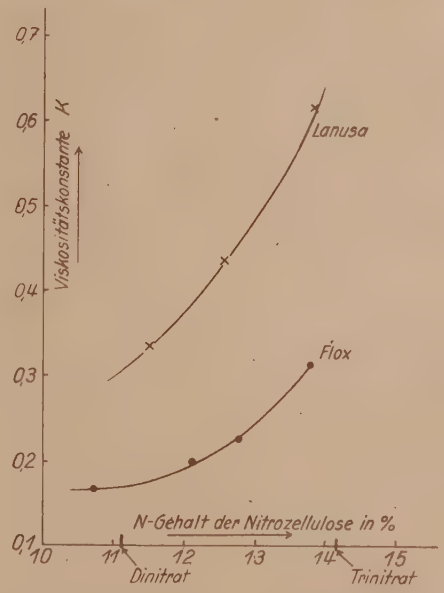


Fig. 4. Abhängigkeit der Viskositätskonstante K von dem Veresterungsgrad der Nitrozellulose.

grad. Die Zunahme der Viskosität mit steigendem Stickstoffgehalt der Nitrozellulosen ist auf die erhöhte Solvatation zurückzuführen. Je größer die Solvatation, um so größer wird das Teilchenvolumen in der Lösung sein und um so größer muß die Viskosität werden.

Viskosität und Molekulargewicht bei Nitrozellulosen.

Nach Staudinger besteht bekanntlich zwischen dem Polymerisationsgrad und der Viskositätskonstanten K bei Stoffen mit Fadenmolekülen eine einfache Beziehung:

$$\frac{K}{Km} = P,$$

wobei Km nach Staudinger für jede polymerhomologe Reihe und für jedes Lösungsmittel eine Konstante ist, die aber u. a. von der Verteilungsfunktion der polymolekularen Gemische abhängt, und zwar liegen die Km-Werte von unfraktionierten Präparaten wesentlich höher als die von fraktionierten Präparaten, worauf auch Husemann und Schulz[13]) hinweisen. Je nach der Einheitlichkeit der Nitrozellulosen schwankt der Wert dieser Konstanten zwischen ca. $7 \cdot 10^{-4}$ und $12 \cdot 10^{-4}$ [14]). Hieraus geht auch hervor, daß eine genaue Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Viskositätsmessungen nicht möglich ist. Es besteht aber nicht nur eine Abhängigkeit dieser Km-Konstante von der Verteilungsfunktion, sondern auch vom Veresterungsgrad der Nitrozellulose, wie weiter unten gezeigt werden wird. Bei gleichbleibendem Polymerisationsgrad steigen die Viskositätskonstanten von etwa 0.17 bis 0,32 bzw. von 0,30 bis 0,62 bei Erhöhung des Stickstoffgehaltes von 11 bis 13,75 Proz. Der Einfluß des Veresterungsgrades auf die Viskosität ist also extrem hoch und kann sogar den Einfluß der Kettenlänge auf die Viskosität überdecken. So hat z. B. die Floxfaser vom Polymerisationsgrad 295 in Kuoxam als Nitrat mit 13,6 Proz. N eine Viskositätskonstante von 0,316, während eine Lanusafaser vom Polymerisationsgrad 535 in Kuoxam bei 11,2 Proz. N die gleiche Viskositätskonstante aufweist.

Im gleichen Maße wie die Viskositätsnkostanten, etwa im Verhältnis 1:2, muß auch die sogenannte „Km-Konstante" von Staudinger, das ist der Quotient Viskositätskonstante:Polymerisationsgrad, variieren. In der Tabelle IV sind in der letzten Spalte die Werte dieser Konstanten eingetragen. Wir beobachten einen erheblichen Gang von $17{,}7 \cdot 10^{-4}$ bis $9{,}7 \cdot 10^{-4}$ mit dem N-Gehalt der Nitrozellulosen.

Zusammenfassung.

Viskosimetrische Messungen in der Einleitung genannter Autoren ergaben eine Abhängigkeit der Viskosität von Nitrozellulosen vom Veresterungsgrad, und zwar wird die höchste Viskosität beim höchsten N-Gehalt beobachtet. Quantitative Beziehungen zwischen Veresterungsgrad und Viskosität konnten jedoch aus den bisherigen Messungen nicht abgeleitet werden, da die Zellulose mit Gemischen nitriert wurde, die abbauend auf das Zellulosemolekül einwirken, womit eine Viskositätserniedrigung verbunden ist.

Deshalb wurde bei vorliegenden Messungen ein Abbau der Zellulose durch vorsichtige Nitrierung mit Phosphorsäure-Gemischen vermieden. Zur Kontrolle wurden osmometrische Polymerisationsgradbestimmungen durchgeführt. Es konnte an Präparaten gleichen Polymerisationsgrades, aber von verschiedenem N-Gehalt, gezeigt werden, daß der Einfluß des Veresterungsgrades auf die Viskosität bedeutend ist und größer sein kann als der der Kettenlänge.

* * *

Fräulein Charlotte Feickert danke ich auch an dieser Stelle für die Hilfe bei der Ausführung der Messungen. Ebenfalls gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

[13]) E. Husemann und G.V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 1 (1942).

[14]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1941), 92.

Zur Theorie der Genese von Fasern, I.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

I. Allgemeines.

1. Die wissenschaftliche, technische und volkswirtschaftliche Bedeutung faserförmiger Materialien rechtfertigt den Versuch, die Fragen der Entstehung oder Genese dieser Gebilde von möglichst verschiedenen Seiten aus zu beleuchten. Wir kennen mineralische (geogene), von Organismen erzeugte (biogene), und experimentell im Laboratorium oder in der Industrie erzeugte anorganische wie organische Fasern, über deren Entstehung und Herstellung bekanntlich ein ungewöhnlich umfangreiches Spezial-Schrifttum vorliegt. Trotz dieser großen Verschiedenartigkeit der Herkunft ergibt die Betrachtung von einem genügend allgemeinen Standpunkt aus, daß diesen verschiedenartigen Fasern keineswegs nur die allgemeine Form gemeinsam ist. Auch ihre Genese kann, wie im folgenden gezeigt werden soll, zusammenfassend betrachtet und zusammenfassend physikalisch-chemisch etwas näher analysiert werden. Der Gesichtspunkt, von dem dies möglich erscheint, ist der des Kolloidforschers, genauer des Physikochemikers, der sich außer für disperse auch für difforme Systeme und verwandte Dimensions-Metastasen interessiert. Der Gesichtspunkt des Kolloidforschers ist auch geeignet, gewisse physikalisch-chemische Teilvorgänge der Fasergenese, die im Schrifttum wiederholt schon hervorgehoben, oft aber nach dem hier irrtümlichen Schluß „pars pro toto" als allein maßgebend angesehen wurden, nebeneinander zu stellen und zu ordnen, und damit erst ein einigermaßen befriedigendes Gesamtbild der Genese zu geben. Denn die Erkenntnis und Herausstellung solcher Einzelvorgänge reicht nicht aus zum Verständnis des Gesamtvorganges, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Sodann ist der Versuch einer allgemeineren Theorie der Fasergenese vielleicht auch von Interesse im Hinblick auf neuere Bestrebungen in der physikalischen Chemie, die Gestalten physikalisch-chemischer Systeme und nicht nur ihr Gewicht, ihr Volum, ihre Zusammensetzung usw. zu untersuchen, und die Entstehung dieser Gestalten, ihre Gleichgewichtsbedingungen usw. näher zu analysieren. Es seien hier nur die Namen Volkmar Kohlschütter und K. L. Wolf genannt. Man braucht sich nicht mit allen Anschauungen dieser Forscher zu identifizieren, wenn man sich ebenfalls nachdrücklichst zu dem Satz bekennt, daß selbstverständlich auch die Morphogenese ein Gegenstand physikalisch-chemischer Forschung ist, genau so wie es neben einer synthetischen Biochemie auch eine synthetische Biophysik gibt bzw. geben sollte[1]). Eine Faser ist nun ein verhältnismäßig einfaches morphologisches Gebilde, und es erscheint verständig, die physikalisch-chemische Analyse der Entstehung gerade dieser einfachen Gebilde so weit als zur Zeit möglich vorzutreiben. Es ist nicht wahrscheinlich, daß man die Genese komplizierterer Gestalten eher verstehen wird als die der einfachsten Formen, und es wird im folgenden zu zeigen versucht werden, daß schon die Genese anorganischer, im Laboratorium beliebig oft herstellbarer Fasern von der gleichzeitigen Erfüllung einer ganzen Anzahl von physikalisch-chemischen Grundbedingungen abhängig ist.

Quantitative Messungen über die Fasergenese liegen nur in sehr beschränktem Ausmaß vor. Wenn überhaupt, dann sind nur irgendwelche Teilvorgänge z. B. chemischer Art gemessen, die Messung des Faserwachstums selbst, etwa der Hauptdimension der Faserlänge, aber meist vergessen worden[1a]). Aber auch abgesehen hiervon sind die nachfolgenden Überlegungen teilweise phänomenologischer Natur, was nicht etwa bedauernd oder entschuldigend, sondern mit dem Hinweis bemerkt wird, daß diese phänomenologische und begriffliche Behandlung für das Problem die zunächst notwendige, weil bisher noch sehr unvollständige Behandlungsweise ist, nach deren Erledigung erst Messungen sinnvoll erscheinen. Ob sich diese an anorganischen Beispielen gewonnenen Erkenntnisse auch zum Verständnis der Genese organischer, speziell auch biogener Fasern verwenden lassen, soll erst am Schluß dieser Reihe von Arbeiten erörtert werden. Desgleichen wird erst dann die Gelegenheit gekommen sein, die Frage zu diskutieren, ob etwa auch für das faszinierende Problem der Erzeugung experimentell „gewachsener" organischer Fasern sich neue Angriffspunkte ergeben.

2. Mathematisch bzw. stereometrisch können Fäden von endlicher Dicke auf folgenden Wegen entstehen:

[1]) Vgl. Welt, 11. Aufl. (Dresden 1937), 200; dasselbe, 1. Aufl. (Dresden 1915), 141.

[1a]) Messungen des Längenwachstums elektrolytisch erzeugter Bleinadeln liegen vor von Günther-Schulze, Z. Elektrochem. **28**, 119 (1921) und V. Kohlschütter u. Übersax, ibid. **30**, 72 (1923).

Eine Linie entsteht bekanntlich aus einem Punkt durch einsinnige translatorische Bewegung des Punktes im Raume. Ein Faden von endlicher Dicke entsteht dementsprechend durch translatorische Bewegung einer kleinen ebenen oder gekrümmten Fläche von der Größe und Form des Querschnittes des entstehenden Fadens: Translations-Genese. Bleibt der Querschnitt der sich bewegenden Fläche während der Translation konstant, so ergeben sich gleichmäßige Fäden. Verkleinert oder vergrößert er sich während der Translation, so entstehen kegelförmige, d. h. zugespitzte, spindelförmige und andere Fäden. Periodische Querschnittsänderungen während der Translation ergeben Fäden mit periodischer Verdickung usw.

Durch translatorische Bewegung einer kleinen Fläche, die wir die stereometrische Keimscheibe nennen wollen, entsteht ein massiver Faden (Massivfaser). Damit ein totaler Hohlfaden (Hohlfaser) entsteht, muß theoretisch ein Keimring sich translatorisch bewegen. Bei der Entstehung von gekammerten Hohlfäden (Kammerfasern) muß sich theoretisch der Keimring periodisch zu einer Keimscheibe ausfüllen oder verengen. In ersterem Falle bleibt der Querschnitt des Fadens im ganzen erhalten; im zweiten Falle sind die Kammern durch periodische Querschnittsverringerungen voneinander abgeteilt. Experimentell ergibt eine solche abwechselnde Ausfüllung oder Zusammenschrumpfung eines Keimringes bei der ersten Periode eine ganze oder halbe Hohlkugel, d. h. eine Blase. Dieser Fall einer Keimblase ist z. B. bei der Genese der „osmotischen" Fasern (etwa der Silikatgewächse) verwirklicht, wie später näher ausgeführt werden wird.

Ebenfalls von theoretischen Gesichtspunkten aus ergeben sich die folgenden vier Möglichkeiten für die Entstehung von Fäden:

Ia. Kondensations-Genese. Hierbei wird das Material des Fadens in dispersem Zustand dem Faden zugeführt und zu seinem Aufbau benutzt. Die Teilchengröße des Nährmaterials ist in bezug auf mindestens zwei Dimensionen kleiner oder höchstens gleich dem Fadenquerschnitt. Beispiel: biogene Entstehung von Zellulosefasern aus vorher gelöstem Material; Entstehung von Fadenkristallen aus dem Dampf. Die Kondensation ist primär oft ungerichtet bzw. allseitig auf den wachsenden Keim zentriert, im Endeffekt aber ausgerichtet in der Richtung der Fadenachse: Wachsende Fäden im engeren Sinne des Wortes z. B. biogene Zellulosefasern, Fadeneinkristalle. Verdickungen von Fäden durch gerichtete Kondensation, Aggregation, Vernetzung von „Elementarfibrillen" usw., desgleichen innere Ordnungsvorgänge im Faden während des Wachsens interessieren uns hier weniger als die Vorgänge, die zum Längenwachstum der Fäden führen, so außerodentlich wichtig solche Ordnungsvorgänge z. B. für die mechanischen Eigenschaften der Fasern sind.

Ib. Difformations-Genese. Hierbei wird ein dreidimensional entwickeltes Volum so ausgeformt nach einer Richtung des Raumes, daß die eine Dimension sehr groß, die anderen beiden sehr klein werden. Beispiele: Biogene Entstehung natürlicher Seidenfäden oder technische Entstehung von Kunstfäden durch Difformation der Spinnlösung oder -schmelze mittels Düsen, Ausziehen von Glasfäden oder Metalldrähten, Abdrehen von fadenförmigen Drehspänen usw.

Kondensations- und Difformations-Genesen sind typische Fälle von Translations-Genesen. Eine dritte stetige, indessen nicht translatorische Entstehungsart ist die folgende:

Ic. Dissolutions-Genese. Eine weitere Möglichkeit zur stetigen Entstehung eines Fadens aus einem Volum beruht auf einer peripheren Volumverkleinerung in zwei Richtungen des Raumes, physikalisch-chemisch etwa durch orientierte Weglösung oder Verdampfung, also durch orientierte Dissolution. Ein experimentelles Beispiel für diesen Vorgang ist die Herstellung von dünnen Stäbchen aus Steinsalz und Zinkeinkristallen nach E. Jenckel[2]). Erstere wurden hergestellt durch teilweises Abschmelzen größerer Prismen, die an einem Ende an einen Eisendraht angeschmolzen waren, durch Eintauchen in die heiße Schmelze. Dünne Zinkstäbchen wurden erhalten durch teilweises Auflösen größerer Spaltstücke in HCl, wobei die zwei Enden durch Lack gegen die Auflösung geschützt wurden. [Derartige Versuche sollten besonders gut gelingen bei Verwendung von Kristallen, die möglichst große Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit je nach der kristallographischen Achse besitzen, wobei diese Größe in der Richtung der Längsachse den kleinsten Wert haben müßte.] Ein anderer hierher gehöriger Fall ist die von V. Kohlschütter und F. Übersax[3]) beobachtete kathodische „Selbstauflösung" von elektrolytisch erzeugten Bleifäden unter besonderen Strombedingungen. Hierbei werden die Fäden zunehmend „dünner und dünner", wobei die Aufzehrung „von hinten", also basal, beginnt.

[2]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **31**, 569 (1932).
[3]) V. Kohlschütter und F. Übersax, Z. Elektrochem. **30**, 81 (1924).

II. Im Gegensatz zu diesen stetigen stereometrischen Operationen können Fäden auch durch partielle Dispersion entstehen, d. h. durch Zerteilung eines dreidimensional entwickelten Volums in zwei aufeinander senkrechten[4]) Richtungen, oder durch Zerteilung eines Filmes senkrecht zur Filmfläche. Beispiel: Herstellung von Gummifäden durch Zerschneiden eines zylindrischen Gummifilmes. Diese Dispersions-Genese ist im Gegensatz zu den Translations-Genesen und der Dissolutions-Genese eine unstetige oder diskontinuierliche Entstehungsweise von Fäden.

Von diesen theoretischen Möglichkeiten der Entstehung von Fäden sind die Kondensations- und Difformations-Genesen zur Zeit und experimentell weit wichtiger als die anderen Wege. Wir werden uns im folgenden daher hauptsächlich mit Kondensations- und Difformations-Fäden beschäftigen. In beiden Fällen können wir von wachsenden Fäden sprechen.

Von allgemeiner Bedeutung ist schließlich auch Ort und Richtung des Materialansatzes bei solchen wachsenden Fäden, die in der Mehrzahl der realen Fälle an einem Ende fixiert sind. Die Tatsache, daß solche Fäden auf mindestens zweierlei Weise wachsen können, erscheint merkwürdig wenig beachtet. In Fig. 1 sind diese zwei Fälle schematisch dargestellt. Die Quadrate stellen je ein Wachstumsinkrement dar. Die Zahlen bezeichnen die zeitliche Reihenfolge ihrer Entstehung; das Quadrat 1 ist das älteste Inkrement. Bei A erfolgt der Materialansatz an der Spitze des Fadens: apikales Wachstum; im Falle B erfolgt es an der Basis des Fadens: basales Wachstum. Biogene Fasern scheinen

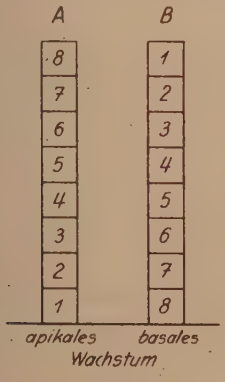


Fig. 1

[4]) Bei Dispersion in anderen Winkeln entstehen Bänder statt Fäden.

immer basal zu wachsen. Dasselbe gilt für das Haarsilber[5]) und für die Wislicenusschen $Al(OH)_3$-Fasern, also für Kondensationsfasern aller drei morphologischen Haupttypen (Massivfasern, Kammerfasern, Hohlfasern). Desgleichen wachsen Difformationsfasern von der Art der üblichen Kunstfasern basal, ebenso die Metallseifen-Fäden an den Nadeln fetthaltiger präparierter Insekten, die W. J. Schmidt[6]) untersuchte. Apikal wachsen dagegen viele Fadenkristalle aus dem Dampfzustand oder beim Herausziehen aus der Schmelze, desgleichen im Endeffekt die „Silikatvegetationen", die in zum Teil bekannter, weiter unten aber noch zu besprechender Weise bei Niederschlagsreaktionen zwischen sich auflösenden festen Salzen und in Lösung befindlichem Alkalisilikat entstehen, schließlich manche faserig zwischen Kapillarwänden ausblühende Salze, falls die frische Lösung über die ersten Abscheidungen hinaus aufsteigt. Bei der elektrolytischen Abscheidung faserförmiger Metalle aus wässeriger Ausgangslösung (Blei, Silber) scheint ebenfalls apikales Längen-Wachstum die Regel zu sein, soweit sich dies aus den bisherigen Beschreibungen entnehmen läßt.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß in Sonderfällen, speziell in späteren Stadien, bei denen oft eine basale Querschnittsvergrößerung beobachtet wird, der wachsenden Faser sowohl basal als auch apikal Nährmaterial zugeführt wird, indem z. B. ein Teil des primär basal herangeführten Materials an der Oberfläche des wachsenden Haares mit Hilfe der Volmerschen Bewegung auch an die Spitze gelangt.

Bisapikales Wachstum würde vielleicht ein in der Mitte aufgehängter Fadenkristall im Dampfraum zeigen. Als bibasales Wachstum könnte man die Fadenbildung einer fadenziehenden Flüssigkeit zwischen den Fingerspitzen oder beim Herausheben mit dem Glasstab bezeichnen.

Schließlich ist noch eine dritte Art der Materialaufnahme durch den wachsenden Faden möglich, nämlich Wachstum primär durch periphere Materialaufnahme, also durch Intussuszeption im Sinne der Biologen, die sekundär auch zu einer Verlängerung der Faser führt. Diese Art Materialaufnahme wirkt mit bei der Genese der osmotischen Fasern, bei denen dem

[5]) Allerdings sagten noch V. Kohlschütter und E. Eydmann (Liebigs Ann. Chem. **390**, 358, 1912) „daß das Haarsilber wenigstens oft durch Materialansatz an seiner Basis wächst, was anfangs keine ausgemachte Sache schien" — ein Hinweis auf die weit verbreitete Unsicherheit bezüglich dieser grundsätzlichen Frage.

[6]) W. J. Schmidt, Kolloid-Beih. **23**, 51 (1926).

wachsenden Faden peripher, d. h. durch seine Membran, zunächst das für ihn unentbehrliche Wasser zugeführt wird, sodann aber auch infolge Spannung eventuell sogar Zerreißung der Membran der äußere, für die Niederschlagsbildung ebenfalls erforderliche zweite Reaktionspartner.

3. Vom physikalischen und morphologischen Gesichtspunkt aus ist bekanntlich die Mannigfaltigkeit realer Fasern außerordentlich groß. Es gibt nicht nur feste und flüssige, sondern auch, wennschon nur instabil, auch gasförmige Fäden, z. B. die berühmten Nebelfäden in der Wilson-Kammer[7]), wobei auch noch der Aggregationszustand des Mediums, in dem sich der Faden befindet, herangezogen werden muß[8]), desgleichen die Übergangszustände oder Metastasen zwischen fest → flüssig usw., der verschiedene Ordnungszustand (starre Fadenkristalle und mesomorphe halbflüssige Fäden) usw. Wir wollen uns im folgenden in ersten Linie auf die Analyse der Genese von festen Fäden beschränken.

Desgleichen wollen wir aus der ungeheuren Vielfalt natürlicher und künstlicher Fasern auch in morphologischer Hinsicht nur die schon genannten drei Haupttypen betrachten: I. massive Fäden (Massivfasern); II. totale Hohlfäden (Hohlfasern); III. gekammerte Hohlfäden (Kammerfasern), wobei wir in letzerem Falle noch unterscheiden können zwischen Fasern mit abgeschlossenen und solchen mit kommunizierenden Kammern.

Man kann sagen, daß diese 3 Grundtypen auch in praktischer Hinsicht wohl die wichtigsten sind.

4. In physikalisch-chemischer Hinsicht erscheint für das Verständnis einer Fasergenese, im besonderen einer Kondensationsgenese, die Beantwortung mindestens folgender fünf Fragen unentbehrlich:

I. Was sind die chemischen oder physikalisch-chemischen Vorgänge, die das Material für die wachsende Faser — das Nährmaterial — liefern? (Materialliefernden Vorgänge.)

II. Was ist, besonders wieder im Falle der Kondensationsgenesen, der Physikochemismus (Mechanismus), der das Nährmaterial mobilisiert, d. h. derartig beweglich macht, daß es der wachsenden Faser leicht basal oder apikal zugeführt werden kann? (Mobilisierung des Nährmaterials.)

III. Was sind die chemischen oder physikalisch-chemischen Vorgänge, welche die während des Faserwachstums laufende Energiequelle liefern für den Transport und für die Kondensation (Difformation) des mobilisierten Nährmaterials? (Energielieferende Vorgänge.)

IV. Welches sind die für den betreffenden Fall von Fasergenese kennzeichnenden Materialbewegungen, und was sind die diese Bewegungen richtenden Kräfte? (Ernährungs- und Wachstums-Vektoren.)

V. Was ist der formative Physikochemismus (Mechanismus), der den morphologischen Charakter der Faser sowie Form und Größe ihres Querschnitts, schließlich ihre Länge bestimmt, erhält oder verändert? (Formativer Apparat.)

5. ad I. Materialliefernder Vorgang. Bei Kondensationsfäden wird das Material in vielen Fällen oft durch chemische Reaktionen geliefert wie etwa bei biogenen Fasern, aber auch bei dem durch Reduktion von Ag_2S entstehendem Haarsilber, oder auch bei den $Al(OH)_3$-Fasern nach H. Wislicenus. Aber auch elektrochemische Reaktionen können das Nährmaterial in Freiheit setzen wie bei der elektrolytischen Entstehung von Bleinadeln bei wässeriger Elektrolyse, oder wie bei der Entstehung von Haarsilber beim Stromdurchgang durch festes Ag_2S bei ca. 100° C (siehe weiter unten Abschnitt 8). Ebenso kann aber auch durch einfache Verdampfung, Schmelzung oder Auflösung Nährmaterial bereitgestellt werden, wie das Entstehen von Fadeneinkristallen aus Dampf, Schmelze und Lösung zeigt.

ad II. Mobilisierung des Nährmaterials. Die für die Entstehung eines morphologisch so ausgezeichneten Gebildes notwendige Mobilisierung des Nährmaterials wird bei der Difformationsgenese sehr einfach durch Lösung oder Schmelzung erreicht. Bei visköserem Ausgangsmaterial ergibt die Anwendung höherer Drucke die gewünschte Beweglichkeit.

Diffiziler ist die Mobilisierung des Nährmaterials bei der Kondensationsgenese von Fäden. Damit das Material entweder von außen (apikal) oder von innen (basal durch eine Keimscheibe oder einen Keimring) aus dem Nährboden, dem Substrat, zum Aufbau des Fadens verwendet werden kann, muß sein leichter Transport gewährleistet werden. Dies geschieht allgemein um so besser, je höher dispers das Nährmaterial ist. Aus Dampf und aus molekular- oder iondisperser Lösung werden leichter Fäden entstehen als aus kolloider oder grob-

[7]) Näheres sowie Abbildung bei Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 100, 1 (1942).

[8]) Über Systematik der Fäden entsprechend dem Aggregatzustand der beteiligten Stasen siehe z. B. Kolloid-Z. 55, 267 (1931).

disperser Zerteilung. Auch bei der Entstehung biogener Fasern, z. B. der Zellulosefaser, nimmt man an, daß zunächst relativ hochdisperses Material die Keimscheibe passiert, und daß die eigentliche Polymerisation vermutlich erst im wachsenden Faden selbst erfolgt[9]). Es ist kein Zufall, daß die Beweglichkeit der Ag-Ionen im Schwefelsilber, des Musterbeispieles für ein fadenbildendes anorganisches System, nach C. Tubandt u. a. (siehe Abschnitt 9) ganz ungewöhnlich groß, ja größer ist als in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur, daß also hier ein fadenbildendes Material von enormer Beweglichkeit vorliegt. Daß in kolloidem Medium auch große Moleküle auffällig hohe Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen können, haben z. B. R. E. Liesegang und O. Mastbaum[10]) am Beispiel des in Gelatine überschnell diffundierenden Hämoglobins gezeigt. Desgleichen können Kolloide in Gegenwart von bestimmten Elektrolyten, Harnstoff usw. anomal große Beweglichkeiten (Diffusionskoeffizienten) zeigen. Bei der biogenen Fadenbildung sind solche Diffusionsbeschleunigungen wahrscheinlich besonders in Betracht zu ziehen.

ad III. Energieliefernde Vorgänge. Wie oben schon angedeutet, ist für ein wachsendes Gebilde eine während der Wachstumszeit dauernd laufende Energiequelle, also ein Energiestrom erforderlich. Dieser Energiestrom hat mehrfache Aufgaben zu erfüllen. Die erste Aufgabe, die eventuelle chemische Beschaffung, Bereitstellung oder Mobilisierung des Nährmaterials haben wir schon unter I besprochen. Aber auch der Transport zum wachsenden Keim und vor allen Dingen die Kondensation oder Difformation des Nährmaterials aus der mobilisierten Stase ist nur entweder durch Einführung von Energie in das System, oder aber durch Freisetzung von Energie in bezug auf den wachsenden Keim möglich. Die nähere Analyse von Fasergenesen zeigt, daß nur in wenigen Fällen ein einziger Vorgang als der energieliefernde angesprochen werden kann. Solche Fälle sind vielleicht realisiert bei der Kondensation von Fadenkristallen aus Dampf, Schmelze oder Lösung, bei denen durch ständige Regulierung von Dampfdruck, Schmelzpunkt und Löslichkeit die zur Kondensation erforderliche Energie freigesetzt wird. Ein anderer Fall ist die übliche Erzeugung von Kunstfasern, bei welcher der Druck hinter der Düse die Energiequelle für den spezifisch fadenbildenden Prozeß, die Difformation, darstellt. In vielen anderen Fällen finden wir aber, daß der primäre z. B. chemische Vorgang bei einer Fasergenese nur die „Rohenergie" liefert, und daß dieser Vorgang andersartige, z. B. elektrochemische Vorgänge auslöst, die für die Fasergenese viel charakteristischer sind als der primäre, die Rohenergie liefernde Vorgang. Sodann aber finden wir, daß oft mehrere Energiequellen gleichzeitig auftreten und laufen müssen, um eine Fasergenese in Gang zu setzen. Folgende Beispiele mögen diese Gedanken erläutern:

Im klassichen Falle des Haarsilbers, bei dem aus Ag_2S metallisches Silber in Faserform entsteht, während freier Schwefel verdampft, liefert natürlich diese chemische Grundreaktion auch den primären Energiestrom. Hört die Schwefelabgabe auf, so bleibt auch das Faserwachstum stehen. Freilich genügt die Kenntnis dieser Quelle der „Rohenergie" noch keineswegs allein, um diese Fasergenese zu verstehen. Es wird weiter unten (Abschnitt 14) gezeigt werden, daß dieser primäre Energiestrom einen sekundären elektrochemischen Prozeß ganz besonderer Art in Bewegung setzt, der viel spezifischer und daher wichtiger ist als die einfache chemische Reduktion, die unter anderen Versuchsbedingungen ja auch zur Abscheidung von kompaktem Silber statt von Silberfasern führen kann. In anderen Fällen von Fasergenesen finden wir gleich zwei oder gar drei Energiequellen z. B. bei der Entstehung der osmotischen oder Silikatfasern. Eine solche Hohlfaser besteht aus zwei Teilen, aus ihrer Membran und ihrem in der Regel flüssigem Inhalt, die beim Wachsen beide zunehmen müssen. Das Membranmaterial wird durch die chemische Niederschlagsreaktion z. B. zwischen einem Stückchen $CaCl_2$ und der Silikatlösung gebildet. Diese chemische Reaktion würde aber allein nicht zu einem wachsenden Hohlfaden führen, wenn nicht eine zweite Energiequelle hinzukäme, die des osmotischen Druckes, welche die zum Faserwachstum genau so notwendige Wasseraufnahme besorgt. Aber auch der osmotische Druck könnte nur zu einer annähernd gleichmäßigen Vergrößerung der Keimblase, aber nicht zur Ausbildung einer Faser führen, wenn nicht noch eine dritte Energiequelle hinzukäme, der Auftrieb der spe-

[9]) Vgl. z. B. K. Heß, Chemie der Zellulose (Berlin 1928), 19 usw.

[10]) R. E. Liesegang und O. Mastbaum, Biochem. Z. **205**, 451 (1929); vgl. weitere Beispiele bei Wo. Ostwald und A. Quast, Kolloid-Z. **51**, 361 (1930), wo auch Versuche zur Deutung solcher Anomalien gegeben werden. Auch an die auffällige von H. Bennhold gefundene Mobilisierung von Serumeiweiß in einem Gelatine-Medium usw. sei erinnert; vgl. z. B. Kolloid-Z. **48**, 328 (1927).

zifisch leichteren Lösung im Innern der Blase, oder aber eine polare Variation der Plastizität der Membran (Näheres siehe Abh. II). Ähnlich liefert bei der Entstehung der $Al(OH)_3$-Fasern die chemische Reaktion zwar die Rohenergie, indessen ist für den morphogenetischen Effekt der bei dieser Reaktion auftretende mechanische Druck des entstehenden Wasserstoffgases genau so notwendig.

Es ist bei den bisherigen Theorien der Faserbildung häufig festzustellen, daß diese Theorien von der stillschweigenden Voraussetzung ausgehen, daß jeweils nur ein einziger energieliefernder Vorgang für eine Fasergenese verantwortlich gemacht werden könnte, während obige Beispiele offenbar das Gegenteil dieser Auffassung dartun. —

Es genügt nun zu einer Analyse eines fadenbildenden Vorganges auch noch nicht, nur die materialbeschaffende Reaktion, die Art der Mobilisierung und die Energiequellen für Kondensation, Transport, Difformation usw. festgestellt zu haben. Die Herausarbeitung und Kennzeichnung der bisher besprochenen Vorgänge bei einer Fasergenese ist gewiß wichtig, enthält indessen nur die Lösung eines Teiles der vorliegenden Probleme. Eine gegebene chemische oder physikalisch-chemische Reaktion sagt an und für sich nicht das geringste aus über die Morphologie des mit ihrer Hilfe entstehenden Produktes. Aus Reaktionsgleichungen und allgemeinen Gesetzmäßigkeiten physikalisch-chemischer Zustandsänderungen kann man nicht voraussagen, ob das Reaktionsprodukt oder das Material im neuen Zustand kugel- oder fadenförmig ausfallen wird. Hierzu ist noch die Kenntnis der anderen jetzt zu besprechenden Bedingungen erforderlich, die wir daher auch als die speziell morphologischen Grundbedingungen für die Fibrogenese bezeichnen können.

ad IV. Materialbewegungen und Wachstumsvektoren. Um das mobilisierte Nährmaterial einer wachsenden Faser zuzuführen, und es sodann in der Richtung der Faserachse zusammenzusetzen d. h. zu kondensieren, müssen in dem System Faser + Nährboden (bzw. Nährraum) gerichtete Bewegungen auftreten. Ihr Nachweis und die Feststellung der Art der richtenden Kräfte gehört zu den wichtigsten Aufgaben einer Analyse der Fasergenese.

Wir finden bei der Mehrzahl von Fasergenesen mehrere für das Wachstum notwendige gerichtete Materialbewegungen und verschiedene diese Bewegungen ausrichtende Kräfte. Nehmen wir den Normalfall einer basal wachsenden Faser, so finden wir zunächst eine Materialbewegung zentripetal zum Keim ausgerichtet. Diese Stoffbewegung liefert das Nährmaterial für die basal wachsende Faser. Das in der Keimscheibe oder dem Keimring sich ansammelnde Nährmaterial muß aber weitergegeben werden, und zwar vorzugsweise in einer Richtung des Raumes, damit eine Faser und nicht etwa eine Kugel oder Kruste um den Keim herum entsteht. Für diese zweierlei Materialbewegungen sind keineswegs immer dieselben richtenden Kräfte verantwortlich, so daß wir von vornherein unterscheiden wollen zwischen Vektoren, welche das Nährmaterial an den Keim oder die wachsende Faser dirigieren: Ernährungsvektoren, und solchen Vektoren, welche den Aufbau des Nährmaterials vorzugsweise in die Längsrichtung der wachsenden Faser dirigieren: Wachstumsvektoren im engeren Sinne. Daß diese Vektoren ganz verschiedener Art sein können, zeigt etwa das Beispiel der osmotischen Fasern (Silikatvegetationen), bei denen wir als Ernährungsvektoren die Diffusion und Permeation der beiden membranbildenden Salze, ferner den osmotischen Zug der Innenlösung finden, der zur peripheren osmotischen Wasseraufnahme führt; als Wachstumsvektoren im engeren Sinne dagegen den Auftrieb des spezifisch leichteren Faserinhalts und die polare Zunahme der Plastizität in der Richtung zur Spitze der schlauchartigen Faser.

Wir finden weiter, daß es zwei verschiedene Arten solcher Ernährungs- und Wachstums-Vektoren gibt: autonome und akzidentelle. Unter einem autonomen Wachstumsvektor verstehen wir ein im Innern des Fadenkeims, seines Nährbodens und des wachsenden Fadens selbst gelegenes Energiefeld. Unter einem akzidentellen Wachstumsvektor wird ein von außen an Fadenkeim und wachsendem Faden angreifendes Energiefeld verstanden.

Ein besonders einfaches Beispiel für einen autonomen Wachstumsvektor haben wir z. B. in der spezifisch leichten Gasblase, die vielfach an der Spitze fadenförmig wachsender Silikatvegetationen zu erkennen ist. Diese Gasblase kann einen Zug nach oben ergeben, der bei plastischer Beschaffenheit der Membran diese streckt. In gleicher Weise wirkt der durch osmotische Wasseraufnahme entstehende Dichtevektor. Ebenso wirkt der Druck eines sich einseitig ständig entwickelnden Gases, wie dies bei der Entstehung der Tonerde-Hohlfasern von H. Wislicenus der Fall ist (siehe Abhandlung II). Einen Fall, bei dem derselbe Vektor, die Oberflächenspannung, sowohl den Transport des Nährmaterials als auch

seine fibrillare Kondensation besorgt, finden wir bei dem echten kapillaren Ausblühen z. B. von Eisenvitriol-Hohlfasern[11]).

Einen anderen ebenso interessanten wie einfachen autonomen Wachstumsvektor bei Hohlfasergenesen beobachten wir bei den Quecksilbersalz-Vegetationen von M. Seddig[12]) und L. Rhumbler[13]), die sich um Hg-Tröpfchen bilden, welche auf HNO_3-getränkte Pappe oder unter eine Schicht verdünnter Chromsäure gebracht werden. Die Membran der zunächst allseitig geschlossenen Keimblase ist nur im ersten Augenblick plastisch. Sie wird sehr bald nicht nur grobkörnig, so daß sie leicht den weiteren Zutritt von Säure ermöglicht, sondern ihr Material, das schwer lösliche Hg-Salz, kristallisiert aus. Diese Kristallisation erfolgt von der Wand der Keimblase aus nach innen unter Verdickung der inneren Seite der Membran, beim basischen Nitrat in Form von kontinuierlich radial zum Zentrum wachsenden Kriställchen, beim Chromat in Form von periodisch aufeinanderfolgenden Kugelschalen aus ebenfalls radial ausgerichteten Kriställchen. Diese periphere Verdickung der Membran preßt das noch nicht umgesetzte Hg auf grobmechanische Weise aus der Keimblase heraus, wobei der Durchbruch in der Regel am Scheitel erfolgt, wo die Membran am schwächsten und dünnsten ist. Beim Rhumblerschen Versuch wird der Hg-Tropfen oben zu einer Kuppe deformiert, die sich ihrerseits mit einer Membran umgibt, die Kuppe deformiert sich daraufhin weiter zu einem kurzen Hg-Zylinder, der sich seinerseits umkleidet und durch den Druck aus der sich ständig füllenden Keimblase ständig verlängert wird usw. Beim Seddigschen Versuch wird die größere Masse der Hg-Tropfen von der sich schnell füllenden Keimblase meist schon zu Anfang ausgestoßen und sitzt dann oben auf ihr wie der Hut eines jungen Pilzes auf seinem Stiel[14]). Indessen zeigt der Querschnitt der auskristallisierten Keimblase noch das Lumen eines von unten nach oben gehenden Kanals, und der oben sitzende Hg-Tropfen ist regelmäßig mit einem weit nach unten gehenden „Zapfen" mit dem Zentrum der sich füllenden Keimblase verbunden. In diesen Fällen liefert also die autonome Ausfüllung der Keimblase durch zentripetal erfolgende Kristallisation des Wandmaterials in primitiv mechanischer Form den Vektor sowohl für die gerichtete Bewegung des Nährmaterials (bzw. einer Komponente desselben) als auch für die Ausrichtung der dann erfolgenden Kondensation, dem Wachstum der Hohlfaser im engeren Sinne.

Wesentlich verwickelter ist der Nachweis der autonomen Ernährungs- und Wachstumsvektoren bei der Entstehung massiver Fäden, z. B. des Haarsilbers, und erst recht bei der Biogenese und Geogenese von Fasern. Ja man muß sagen, daß vielleicht der größte Teil des Merkwürdigen, des Geheimnisvollen, das wir beim Betrachten dieser autonomen Wachstumsvorgänge empfinden, auf unserer vorläufigen Unkenntnis der „treibenden Kräfte" dieser Wachstumsvorgänge beruht. Der Nachweis der Ernährungs- und Wachstumsvektoren bei den massiven Silberfasern wird daher eine besonders wichtige Aufgabe der weiter unten versuchten Analyse der Haarsilbergenese sein. Andere autonome Wachstumsvektoren, die wiederum etwas leichter verständlich erscheinen, ergeben sich bei Kristallfäden. Hier wissen wir, daß z. B. bei fadenförmigen Einkristallen die Wachstumsgeschwindigkeit je nach der Kristallachse verschieden groß ist, und daß von allen Seiten auf den Fadenkeim auftreffende Atome, Moleküle usw. entsprechend den Volmerschen Versuchen auf der Oberfläche herumirren, bis sie sich an der Spitze der Längsachse vorzugsweise festsetzen[15]). Die Vektorialität der Ordnungskräfte liefert in diesen Fällen auch den Wachstumsvektor, wennschon die bisherige Atom- bzw. Kristallphysik noch keineswegs ausreicht, um das Auftreten dieser difformen Kristalle (Faden- und Filmkristalle), der extremen Fälle von „Kristall-Habitus", überzeugend verständlich zu machen[16]).

Daß Ernährungs- und Wachstumsvektor ganz verschiedener Art sein können, zeigt u. a. die Haarsilbergenese auf elektrochemischer Grundlage. Leitet man Strom durch ein Stück erwärmtes Ag_2S, so kann wohl eine elektrolytische Zersetzung unter Ansammlung und Abscheidung

[11]) Das Schrifttum über Ausblühen und verwandte Erscheinungen findet sich zusammengefaßt in der ausgezeichneten Monographie von K. Schultze, Das Ausblühen der Salze, Kolloid-Beih. **44**, 1 (1936); auch einzeln erschienen (Dresden und Leipzig 1936).

[12]) M. Seddig, Physik. Z. **6**, 153 (1905).

[13]) L. Rhumbler in Abderhaldens Hdb. der biol. Arbeitsmethoden V, **3**, 219 (1921).

[14]) Siehe das Photo in der zit. Arbeit von Seddig.

[15]) Auf diesen möglichen Einzelvorgang bei der Haarsilberbildung wies z. B. K. Söllner hin; Kolloid-Z. **59** (1932), und vermeinte in diesem Nebenvorgang die grundsätzliche Erklärung dieser Fibrogenese überhaupt zu sehen. Die Arbeit ist typisch für viele andere, in denen ein Teilvorgang als ausschlaggebend für das ganze verwickelte Geschehen apostrophiert wird.

[16]) Siehe z. B. W. Kleber, Kolloid-Z. **95**, 39 (1941).

von Ag an der Kathode erfolgen. Die hierbei entstehenden Silberfasern wachsen aber keineswegs in der Stromrichtung, sondern in allen möglichen Richtungen des Raumes, oft auch senkrecht zu ihr (H. W. Kohlschütter, loc. cit.). Während der Ernährungsvektor akzidenteller Natur ist — das Energiefeld wird von außen angelegt, — ist der Wachstumsvektor im engeren Sinne autonom und entsteht auf Grund eines sekundären, viel diffizileren Physikochemismus, wie weiter unten ausgeführt werden wird.

Umgekehrt finden wir bei der elektrolytischen Genese von faser- oder nadelförmigem Blei, Silber usw. in wässeriger Lösung[17]), daß sowohl die Heranschaffung des Nährmaterials als auch seine fibrillare Kondensation vom gleichen Vektor, dem Strom, dirigiert wird. Bei der Elektrolyse z. B. von Pb in gesättigtem $PbNO_3$ wachsen die polykristallinen Fasern oder „fadenförmigen Kristallketten" in der Tat in der Richtung der Stromlinien, wobei das Wachstum apikal erfolgt, im Gegensatz zum basalen Wachstum der Silberfasern bei der Elektrolyse von festem Ag_2S. Materialtransport und Faserwachstum werden hier beide durch das elektrische Feld gerichtet.

Akzidentelle Wachstumsvektoren haben wir vor uns bei der Züchtung von fadenförmigen Einkristallen durch langsames Herausziehen aus der Schmelze, oder bei Kristallisation in einem konstant erhaltenen Temperatur- oder Konzentrationsgefälle. Ein überzeugender Fall der Rolle eines akzidentellen Wachstumsvektors ist wieder die elektrolytische Genese von haar- oder nadelförmigem Blei, Silber usw.[18]) aus wässeriger Lösung, nicht zu verwechseln mit der Haarsilbergenese bei der Elektrolyse von festem erhitztem Ag_2S. Während in letzterem Falle der Strom nur die Energie liefert, nicht jedoch den Wachstumsvektor, verläuft bei der Elektrolyse z. B. von Pb in gesättigtem $PbNO_3$ das Wachstum der polykristallinen Fäden in der Tat in der Richtung der Stromlinien. Während bei der autonomen Ag-Haarbildung aus dem festen Ag_2S das Wachstum der Haare basal erfolgt, wachsen bei der akzidentellen Entstehung in wässeriger Lösung die Metallfasern apikal. Die Oberflächenspannung, die für den kapillaren Aufstieg bei dem „Ausblühen" faserförmiger Kristalle verantwortlich ist, erscheint ebenfalls als ein solcher akzidenteller Wachstumsvektor[19]).

[18]) Siehe Fußnote 17.

[19]) Schrifttum siehe Fußnote 11.

Bei Difformations-Fäden, z. B. Kunstfäden, ergibt der akzidentelle Druck hinter der Düse nicht nur die Rohenergie, sondern auch alle auftretenden Wachstumsvektoren. Beim Ausziehen einer Flüssigkeit ist der von außen angesetzte Zug der Vektor. Die feinsten Quarzfäden stellte sich Lord Rayleigh bekanntlich dadurch her, daß er einen großen geschmolzenen Quarztropfen mit einem Pfeil abschoß, vielleicht der extremste bisher bekannte Fall eines akzidentellen Wachstumsvektors bei einer Fasergenese.

ad V. Formativer Physikochemismus. Eine nicht gerichtete Energiequelle, z. B. ein hydrostatischer oder Gasdruck, aber auch der bei der Kristallisation auftretende Druck, kann zu einer gerichteten Kraft werden durch eine geeignete mechanische oder physikalisch-chemische Vorrichtung, durch einen formativen Mechanismus oder Physikochemismus. Eine Düse oder Kapillare ist z. B. ein sehr einfacher formativer Mechanismus zur Ausrichtung eines vorher allseitig gerichteten hydrostatischen Druckes. Die Hohlräume einer Bodenprobe, eines Stückes morschen Holzes oder die Poren eines Stückes Champagne-Kreide sind die formativen Mechanismen für das fadenförmige Ausblühen mancher Salze oder für die Entstehung des multiplen Fasereises beim Gefrieren. Entsteht andererseits ein massiver Faden dadurch, daß ein Aufbaumaterial nur durch eine reale Keimscheibe ihm zugeführt werden kann, so wie es Fig. 2 für den wachsenden Baumwollfaden zeigt[20]), so ist diese Keimscheibe der formative Apparat, der nicht nur die Richtung des Materialtransportes bestimmt, sondern ebenfalls Größe und Form des Fadenquerschnitts. Gleichzeitig ist diese Keimscheibe in manchen Fällen nicht nur die Durchgangszone für den Materialtransport der fibrogenen Stoffe, sondern kann auch die Zone lebhaftester chemischer Reaktionen sein, die das Material erzeugen oder mobilisieren, wie in Abhandlung II erörtert werden wird. Auch ein „zweidimensionaler Kristallkeim" im konkreten, nicht nur im statistischen Sinne[21]), also ein kleines Kristallplättchen, das die Eigenschaft hat, sich nur zu verdicken, d. h. nur in einer Dimension zu wachsen, ist ein solcher formativer Physikochemismus für die Fadenbildung. Entsteht das fadenbildende Material durch

[20]) Nach Straßburger, aus K. Heß, Chemie der Zellulose.

[21]) M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939). Vgl. hierzu auch Kolloid-Z. 88, 247 (1939).

chemische Reaktion dreier nicht oder nur beschränkt miteinander mischbarer Stasen (z. B. Quecksilber, Aluminium, Wasserdampf), so ist die 3-Stasen-Grenzlinie[22]) oder der reale Keimring, wie im Falle eines kleinen Hg-Halbtropfens auf Al-Blech, ein charakteristischer formativer Physikochemismus für die Entstehung eines

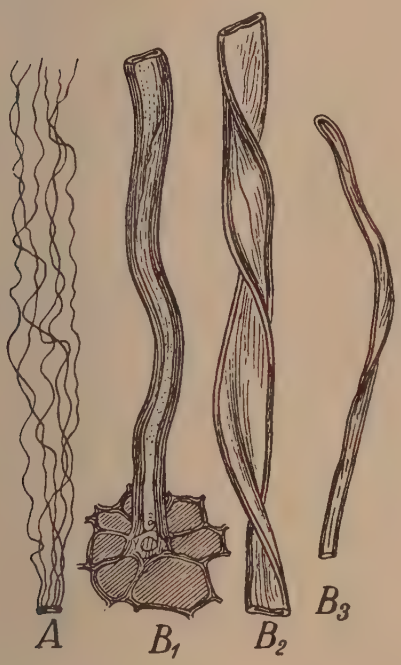


Fig. 2
Wachsende Bauwollhaare nach E. Strassburger;
B_3 ist das älteste, B_2 das jüngste Stück der Faser.

Hohlfadens (vgl. Abhandlung II). In diesem Keimring berühren sich die für den Chemismus der Materialbeschaffung erforderlichen 3 Stasen.

Bleiben Größe und Form der realen Keimscheibe, des realen Keimringes oder überhaupt des formativen Physikochemismus während des Wachstums konstant, so erhalten wir gleichmäßige Fäden. Ändern sich die Dimensionen dieses formbestimmenden Apparates während des Wachstums, so erhalten wir entsprechende Querschnittsänderungen des Fadens. Solche Änderungen können eintreten z. B. beim Altern nicht nur biogener, sondern auch anorganischer formativer Physikochemismen. Aus Fig. 2 ergibt sich, daß sich beim Baumwollhaar mit dem Alter auch die Keimscheibe vergrößert, entsprechend der Zunahme des Faserquerschnittes am basalen Ende. In gleicher Weise verdicken sich häufig anorganische Fasern z. B. des Haarsilbers am basalen Ende infolge zunehmender Vergrößerung der Keimscheibe durch laterale Vergrößerung.

6. Auch die Feststellung eines Wachstumsvektors oder einer Keimscheibe genügen allein nicht, um die Genese eines gegebenen Falles von Fadenbildung verständlich zu machen. Bei der Elektrolyse scheiden sich nur ausnahmsweise in der Stromrichtung orientierte Fäden ab; im Regelfall sind die Abscheidungsformen dreidimensional entwickelt. Desgleichen wachsen keineswegs aus „zweidimensionalen Keimen" immer Fäden, wie bekannt. Erst das Vorhandensein aller fünf genannten Bedingungen (im Minimum) gleichzeitig, und erst die Herausarbeitung dieser fünf Teilvorgänge (im Minimum) in jedem Falle von Faserbildung ermöglicht ein annäherndes Verständnis der Genese.

Wir wollen im folgenden an drei Beispielen (Massivfaser, Hohlfaser, Kammerfaser) versuchen, die fünf genannten Hauptvariablen (materialliefernder Vorgang, Mobilisierung des Nährmaterials, energieliefernder Vorgang, Wachstumsvektoren, formativer Physikochemismus) herauszufinden, und damit versuchen, an drei Schulbeispielen die Richtigkeit und Zweckmäßigkeit voranstehender Überlegungen zu demonstrieren. Es ist kein Zufall, daß als Beispiele zunächst anorganische Fasern gewählt werden, bei denen die Hoffnung besteht, einfachere Verhältnisse vorzufinden als bei organischen, speziell biogenen Fasern.

II. Über die Genese des Haarsilbers und verwandter Fasern.

A. Phänomenologisches.

7. Das Schrifttum über Haarsilber, Haarkupfer usw. ist außerordentlich umfangreich. Die ältesten, vorwiegend mineralogischen Arbeiten findet man referiert bei O. Mügge[23]) sowie bei

[22]) Wo. Ostwald, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 91 (1931).

[23]) O. Mügge, Neues Jb. Mineral. usw. **58** A, 303 (1928).

V. Kohlschütter und E. Eydmann[24]), weiterhin in der Monographie von K. Schultze. „Das Ausblühen der Salze", 1936[25]). Eine gute Übersicht über den Stand der Frage bis 1932 gibt H. W. Kohlschütter[26]). In diesen Zusammenfassungen können Arbeiten, die im folgenden nur mit ihrem Autornamen genannt werden, gefunden werden. Aus dem Studium der großen Zahl von Arbeiten über Haarsilber, die der Verfasser seit vielen Jahren verfolgt hat, ferner aus der Heranziehung weiterer Ergebnisse, die sich nicht auf das Haarsilber selbst, sondern nur auf die Eigenschaften des haarbildenden Ausgangsmaterials beziehen, möchte der Verfasser zunächst eine gedrängte, immerhin möglichst vollständige Phänomenologie dieses klassischen Falles einer Genese anorganischer und sogar metallischer Fasern geben.

8. Haarsilber findet sich als Mineral (geogenetisch), und kann experimentell erzeugt werden durch Erhitzen von natürlichem oder künstlichem Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te allein (auch unter CO_2; O. Mügge) oder in einem reduzierenden oder oxydierendem Gas, oder auch durch Elektrolyse der festen Verbindung [Hittorf[27]), V. Kohlschütter u. a.). In letzterem Falle ist sowohl Fadenbildung im Innern in Form sog. Metallbrücken, zuweilen in sehr kurzer Zeit nach Stromschluß (C. Tubandt), als auch Fadenbildung nach außen möglich. (Über Haarsilberbildung aus AgCl, beruhend auf einem ganz anderen Physikochemismus, siehe weiter unten Abschnitt 10.) Das Wachstum wird merklich[28]) erst oberhalb des Umwandlungspunktes von 179°, bei dem sich das rhombische β-Sulfid in das kubische α-Sulfid umwandelt. Bei dieser Temperatur ist die Erweichung immerhin so weit fortgeschritten, daß größere Stücke, die längere Zeit auf dieser Temperatur gehalten werden, sich unter dem Einfluß der Schwerkraft deformieren (Hittorf; Schmelzpunkt des Ag_2S ~ 812°). Zwischen 400 und 500° liegt das Optimum der Haarbildung; bei noch höheren Temperaturen entstehen statt Haare Schuppen, Krusten und kompakte Ag-Massen (V. und H. W. Kohlschütter).

Bei ungleichmäßiger Erwärmung eines Stückes oder eines länglichen Agglomerates von Ag_2S-Pulver beginnt die Haarbildung an der kälteren Seite (A. Beutell, H. W. Kohlschütter, R. Schenck und R. Fricke u. a.).

Zur Erzielung schöner Fasern ist ein kleiner Schwefel-Überschuß unbedingt erforderlich. Präparate, die von der Herstellung her umgekehrt einen Ag-Überschuß enthalten, geben keine deutliche Haarbildung (A. Beutell). Gleichzeitig ist zur Haarbildung nach außen erforderlich das Vorhandensein von metallischen Ag-Keimen in der Oberfläche, wie sie sich bei der Reduktion im Gasraum bilden, oder aber die Berührung des Sulfids durch ein kompaktes Stück Metall. Nicht nur Ag-Metall, sondern z. B. auch Cu-Metall löst bei Berührung mit erhitztem Ag_2S die Haarbildung aus; schlecht wirkt Al-Metall, gar nicht Platin (V. Kohlschütter und E. Eydmann). Bei Abwesenheit von Ag-Metallkeimen an der Oberfläche und bei Anwesenheit eines Silberüberschusses im Innern[29]) kann das Sulfid sehr lange Zeit z. B. bei 450° im Vakuum gehalten werden, ohne Haarsilber zu bilden (A. Beutell). Im anderen Falle entsteht es auch bei Erhitzung im Vakuum (V. Kohlschütter und Eydmann). Vorherige Verteilung von metallischem Silber im Innern des Ag_2S unterdrückt vollständig die Bildung von Oberflächenhaaren (H. W. Kohlschütter). Auch Zusatz von AgJ zu einem Agglomerat von Ag_2S unterdrückt die Haarbildung (derselbe).

Läßt man H_2 unter konstanten Bedingungen über pulverförmiges Ag_2S strömen, so beobachtet man an Hand der als H_2S gemessenen abgegebenen Schwefelmenge eine ständige Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit. Überschüssiger Schwefel verringert, überschüssiges disperses Silber erhöht die Reduktionsgeschwindigkeit (H. W. Kohlschütter); eine sehr wichtige Beobachtung.

[24]) V. Kohlschütter und E. Eydmann, Liebigs Ann. Chem. **390**, 340 (1912).

[25]) K. Schultze, Kolloid-Beih. **44**, 1 (1936). Auch einzeln erschienen Dresden und Leipzig 1936).

[26]) H. W. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **38**, 345 (1932).

[27]) W. Hittorf, Poggendorffs Ann. **84**, 1—28 (1851). Diese wahrhaft klassische Arbeit ist von vielen neueren Autoren übersehen worden.

[28]) Nach Beobachtungen von Collins und Readwin (vgl. O. Mügge, loc. cit. S. 13) soll allerdings auch geogenes Haarsilber auf Silberglanz-Mineralien in Sammlungen bei gewöhnlicher Temperatur bzw. unter dem Einfluß des Sonnenlichts weiter wachsen können (photoelektrische Abgabe von Elektronen?).

[29]) Das ist die Ursache für den negativen Vakuum-Versuch A. Beutells, der im Gegensatz steht z. B. zu den Versuchen von V. Kohlschütter und E. Eydmann. A. Beutell (Z. Mineral. **1919**, 14) gibt ausdrücklich an, daß er statt mit einem S-Überschuß stets mit einem Ag-Überschuß bei der Darstellung seiner Ag_2S-Präparate gearbeitet hätte.

Bei körnigem Ausgangsmaterial entsteht in der Regel pro Korn nur ein Faden bzw. ein Fadenbüschel, dessen Einzelfäden zu einem dickeren verwachsen können. Ist an einer Stelle eines Ag_2S-Kornes die Keimbildung einmal eingetreten, so entsteht nicht noch ein zweiter Keim (H. W. Kohlschütter). Trifft ein Silberhaar ein zweites Korn, so wirkt seine Spitze ebenfalls als Keim; siehe beifolgende Fig. 3 von H. W. Kohlschütter.

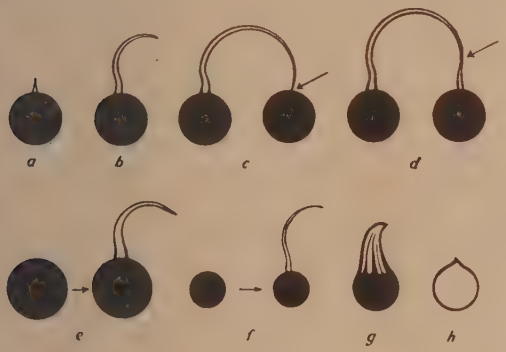


Fig. 3

In normalen Fällen, speziell bei nicht zu hohen Temperaturen, ist das Wachstum der Haare streng basal (O. Mügge, H. W. Kohlschütter u. a.). Erst bei höheren Temperaturen erscheint gleichzeitige laterale Verdickung und gleichzeitiges apikales Wachstum nicht völlig ausgeschlossen. Beim Wachstum aus isolierten Körnern sind die Fäden um so dünner, je kleiner die Körner. Bei sehr großen Körnern und besonders höheren Temperaturen entstehen an der Basis verdickte Fäden und kegelförmige Gebilde; vgl. beistehende Fig. 3. In späteren Wachstumsstadien ist regelmäßig Verdickung am basalen Ende zu beobachten; siehe Fig. 4. Im Augenblick des Wachsens ist das Material des Haares anscheinend plastisch, wie die mannigfaltigen Krümmungen infolge Verbiegung durch Schwerkraft usw. zeigen. Bei 700—800°, kurz unter dem Schmelzpunkt des Ag_2S, entstehen keine Haare mehr, sondern es findet eine Pseudomorphose der ganzen Masse statt. Bei optimaler Temperatur bleibt das Volum des fadenbildenden Kornes auffällig lange annähernd konstant; es findet kein Zerfall des Kornes statt (H. W. Kohlschütter). Bei der unvollständigen Sulfurierung eines an der Glaswand anliegenden Silberkorns und nachträglicher weiterer Erhitzung unter Haarsilberbildung beobachtete A. Beutell (loc. cit.) die in Fig. 5c schematisch wiedergegebene Bildung einer Hohlkugel. An der Berührungsstelle des Kornes mit dem Glas und einer entsprechend sehr dünnen Sulfidschicht entstand ein Loch. Das unsulfurierte Silber des Kornes war durch die Sulfidschicht hindurchgewandert und war außerhalb der Oberfläche zu Fasern ausgewachsen. A. Beutell beschreibt in diesem Falle eine Beschleunigung des Faserwachstums, nachdem die Fasern bereits eine gewisse Länge erreicht haben, was er auf eine „Kühlerwirkung" der Fasern zurückführt, entsprechend den oben beschriebenen Wirkungen einer Temperaturgefälles. Vgl. auch weiter unten die Kombination Ag/Ag_2S plus Temperaturgefälle.

Fig. 4

In normalen Fällen sitzt das Haar nur leicht auf der Oberfläche des noch unzersetzten Sulfids, so daß es (nach Erkaltung) leicht an der Basisfläche abgehoben werden kann. Nach O. Mügge gibt es bei geogenem Sulfid und bei durch Erhitzung in Luft erzeugten Haaren auch Fälle, in denen die Haare bis ins Innere des Sulfids hineingehen, also „verwurzelt" sind, wie durch Abschleifen der Oberfläche mikroskopisch festgestellt werden kann. Die Umgebung der Keimscheibe bleibt während des Wachsens unverändert; im besonderen ist keinerlei Kontraktion zu beobachten.

Soweit bekannt, tritt Haarsilber stets in Form massiver Fasern auf. Die röntgenoskopische Analyse solcher Silberfasern ergab nach R. Schenk, R. Fricke und G. Brinkmann[30]) eine geordnete Faserstruktur, die beim Erhitzen einer willkürlichen Anordnung kleiner geordneter Bereiche Platz macht. Es handelt sich also nicht um fadenförmige Einkristalle. Geogene, also vermutlich langsam gewachsene Fasern waren in der Regel besser geordnet als experimentell erzeugte.

Silberblech in Berührung mit S, aber auch mit Ag_2S, wird bei 450° im abgeschmolzenen Glasrohr und bei vorhandenem Temperatur-

[30]) R. Schenck, R. Fricke und G. Brinkmann, Z. physik. Chem. **139**, 32 (1928).

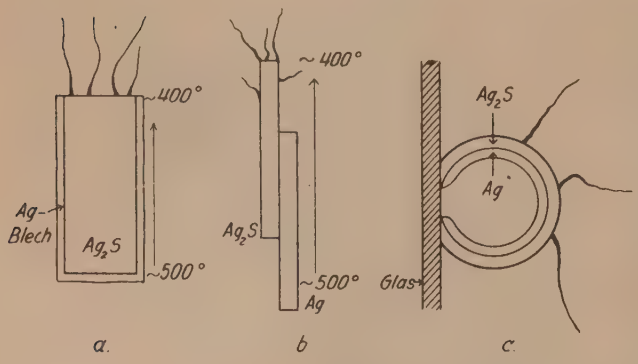


Fig. 5

gefälle gänzlich in Haar- oder Moossilber umgewandelt (A. Beutell). Fig. 5a und b gibt die Schilderungen von A. Beutell in schematischer und etwas übersichtlicherer Form als im Original wieder. Bei a wird ein Zylinder aus Silberblech mit Ag_2S gefüllt und in einem Temperaturgefälle erhitzt. Nach Stunden oder Tagen ist das Silberblech „völlig zerfressen und durchlöchert", wobei am kälteren Ende die Fasern erscheinen. Schema b gibt die entsprechende Anordnung bei der Berührung eines Silberbleches mit einer Ag_2S-Lamelle wieder. Das Silberblech kann vollständig verschwinden, d. h. nicht nur seine ursprüngliche Form verlieren, sondern total vom Ag_2S resorbiert und am kälteren Ende als Fasern wieder ausgeschieden werden. Es kann also auch eine Bewegung des metallischen Ag in das Ag_2S hinein erfolgen. Obgleich Ag und Ag_2S keine festen Mischkristalle bilden (K. Friedrich und A. Lerroux, F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, C. Tubandt und S. Eggert[31])), reagiert Ag mit Ag_2S „heftig" und löst sich über dem Schmelzpunkt reichlich auf[32]), wird aber bei Abkühlung nach Tubandt u. a. „nur als mechanisches Gemisch" (aber möglicherweise kolloid zerteilt, Wo. O.) ausgeschieden. Auch als „Lösungsanode" wird Ag in Berührung mit Ag_2S bei 200° (unter Zwischenschaltung von AgJ zur Vermeidung von Metallbrückenbildung) „kräftig angegriffen" (C. Tubandt), geht also in Lösung. Allgemein sprechen C. Tubandt und H. Reinhold[33]) von „der hohen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Silber und schwefelhaltigem Ag_2S". Diese große Reaktionsfähigkeit wird beobachtet erst oberhalb des Umwandlungspunktes 179°. Während bei 150° ein Silberdraht beim Eintauchen in flüssigen Schwefel erst nach 9,6 Stunden vollständig sulfuriert war (festgestellt durch Widerstandsmessungen), war oberhalb 179° hierzu nur etwa eine Minute erforderlich. Ähnliches gilt für die Reaktion zwischen Ag und dissoziierendem schwefelhaltigem Ag_2S.

Die den Vorgang einleitende chemische Reaktion ist eine Reduktion, die auch in Luft durch Oxydation des S (Röstprozeß) erfolgen kann, und die durch die Wärme-Dissoziation des Ag_2S begünstigt wird, welche nach O. Hönigschmidt[34]) im Gegensatz zu den üblichen Angaben über die Temperaturbeständigkeit des Ag_2S schon bei ~300° nachweisbar wird. Das Brutto-Schema ist $Ag_2S = 2\,Ag + S$. Ob es eine Verbindung mit zweiwertigem Ag gibt — Silberdisulfid = AgS nach A. Hantzsch[35]) — erscheint zweifelhaft. Der, wie erwähnt, für gute Haarbildung erforderliche Überschuß von S wirkt außerordentlich begünstigend auf eine Kristallisation des Ag_2S, wie von vielen Autoren hervorgehoben wird, er erhöht also die gitterbildenden Kräfte und die Starrheit des Anionengitters. Über die elektrochemische Seite dieser Reaktion vgl. weiter unten.

9. Von besonderem Interesse für den Physikochemismus sind elektrochemisches Verhalten und Gitterstruktur des Ag_2S. Seit Faraday und Hittorf ist die einseitige oder unipolare Stromleitung in Verbindungen vom Typus der Metallhalogenide, Sulfide, Telluride usw. bekannt. Bei der Elektrolyse der festen Verbindung wandert nur das Kation, während ein Anionengerüst zunächst unbeweglich bleibt und sich schließlich zum Halogen, Schwefel usw. entlädt. Auch die ungewöhnliche Schnelligkeit der Metallwanderung selbst in solchen festen Elektrolyten ist lange bekannt und in neuerer Zeit Gegenstand äußerst zahlreicher Untersuchungen gewesen [C. Tubandt, H. Reinhold, W. Jost, H. Braune, G. v. Hevesy, C. Wagner u. a.[36])]. Zwar hat

[31]) C. Tubandt und S. Eggert, Z. anorg. allg. Chem. **117**, 48 (1921); daselbst weiteres Schrifttum.

[32]) Eutektikum Ag/Ag_2S bei 806° und 94,8 Proz. Ag_2S. Man wird angesichts dieser Lösungsbereitschaft von Ag in Ag_2S an die ebenfalls auffällig leichte Verdampfung von Pb, Cd usw. in geschmolzenen Salzen weit unterhalb des Siedepunktes der betreffenden Metalle erinnert (R. Lorenz).

[33]) Eine Zusammenfassung der Arbeiten Tubandts über die Elektrochemie fester Salze findet sich im Hdb. d. Experimentalphysik **12**, 408 (1932). Von späteren Arbeiten siehe insbesondere: C. Tubandt, H. Reinhold, A. L. Neumann, Z. Elektrochem. **39**, 227 (1933); C. Tubandt und H. Reinhold, Z. physik. Chem. Abt. B **24**, 22 (1934) usw.

[34]) O. Hönigschmidt, Z. Elektrochem. **36**, 689 (1930).

[35]) A. Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. **19**, 104 (1899).

[36]) Die ungewöhnliche Komplikation der elektrochemischen Messungen an diesen Systemen wird schon von W. Hittorf, Poggend. Ann. **84**, 1 (1851) hervor-

sich schließlich herausgestellt, daß es sowohl elektrolytische als auch elektronische (metallische) Stromleitung in festen Salzen gibt, und daß die extremen Ionenbeweglichkeiten z. B. für Ag^+ in AgCl, die ~ 200 mal größer erschienen als die Beweglichkeiten des Ag^+ in wässeriger Lösung, irrtümlich sind und durch sekundäre Reaktionen vorgetäuscht werden. Trotzdem haben die Messungen von C. Tubandt und seinen Nachfolgern über die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallkationen besonders in den für uns in Frage kommenden „Hochtemperatur-Modifikationen" von Ag_2S, Cu_2S usw. die ungewöhnliche Beweglichkeit der Metallionen sichergestellt. Beistehende Tabelle I zeigt die sog. „Platzwechsel-Diffusionskonstanten" (D_c) für Ag^+ und Cu^+, wie sie beim gegenseitigen Austausch z. B. von Ag^+ gegen Cu^+ zwischen zwei zusammengepreßten

Tabelle I. Diffusion von Ag^+ und Cu^+ in Cu_2S und Ag_2S.

Ag^+ in Cu_2S		Cu^+ in Ag_2S	
t^0	D_c		
150	0,0017 cm²/Tag		
170	0,038 (β-Ag_2S)		
190	0,28 (α-Ag_2S)	t^0	D_c cm²/Tag
230	0,35	230	0,161
330	0,54	330	0,402
420	1,42	420	0,815

nach C. Tubandt, H. Reinhold, W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 265 (1928)

223°	1,09 cm²/Tag	202°	1,43 cm²/Tag
315	2,45	220	1,63
550	7,9	328	2,72
713	11,2	535	5,77
919	16,1	713	8,02

nach H. Braune und O. Kahn, Z. physik. Chem. **112**, 270 (1924); Z. Elektrochem. **31**, 576 (1925)

		220°	0,8 cm²/Tag
		320	1,1

nach W. Jost und H. Rüter, Z. physik. Chem. Abt. B **21**, 48 (1933).

Zylindern von Cu_2S und Cu_2S + wenig Ag_2S[37]) gemessen wurden. Die eigentlichen oder „Selbstdiffusionskonstanten" (D_o), wie sie für die Beweglichkeit des Ag im eigenen Ag_2S-Gitter maßgebend sein würden, ergeben sich aus den D_c-Konstanten unter Heranziehung der Leitfähigkeiten der beiden Partner nach einem Satz von Einstein, und sind speziell im Fall des Ag_2S und Cu_2S von derselben Größenordnung bzw. noch etwas größer als die in der Tabelle enthaltenen Werte. So berechnet C. Tubandt[38]) für D_0 bei Ag in α-Ag_2S einen Wert von ~ 2 cm²/Tag schon bei 200°. G. v. Hevesy und W. Seith[39]) finden D_0 des Ag in Ag_2Te ebenfalls ~ 1 cm²/Tag usw.

Die Tabelle I zeigt, daß die Beweglichkeit des Ag im Ag_2S-Kristall bei der Temperatur des Beginnes der Haarsilberbildung (oberhalb ~ 400°) gleich oder größer ist als die Beweglichkeit bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit gewöhnlicher Elektrolyte in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur, die z. B. beim $CuSO_4$ kleiner als 1, bei NaCl und H_2SO_4 ebenfalls etwa 1—2 cm²/Tag beträgt. Erst recht ist dies der Fall bei Temperaturen von 500° und mehr, bei denen die Haarbildung in der Regel beobachtet wird.

Die Frage der Beweglichkeit des Nährmaterials wird aber im vorliegenden Falle noch von einer andern Seite aus beleuchtet. Ag_2S und Cu_2S besitzen in ihren Hochtemperaturmodifikationen einen höchst eigentümlichen Gitterbau. Von L. W. Strock[40]) wurde zunächst beim α-AgJ gefunden, daß die röntgenoskopische Analyse nur mit dem Schluß vereinbar ist, daß die Jodionen allein ein „starres" kubisches raumzentriertes Gitter bilden, während die Silberionen sich nur statistisch auf etwa 42 Lücken des J-Gitters verteilen. P. Rahlfs[41]) zeigte dann, daß auch bei α-Ag_2S und α-Cu_2S ähnliche Verhältnisse bestehen. Das Gitter wird weitgehend bestimmt durch die etwas aufgeweitete kubisch-raumzentrierte Packung der Anionen; auf die größten 42 Lücken dieser Anordnung sind dann beim α-Ag_2S alle Kationen verteilt, während beim α-Cu_2S (mit geringem S-Überschuß) immerhin ein Teil der Cu-Ionen (4 Kationen pro Zelle) regelmäßig (flächenzentriert) angeordnet, der

gehoben. So ist in der neueren lebhaften Diskussion über „elektrolytische oder metallische Leitung" anscheinend nicht wieder zur Sprache gekommen, daß schon Hittorf Versuche am Ag_2S bei 180° beschrieb, die ihn zunächst zur Annahme einer „fast ganz metallischen Leitung" führten (S. 21), eine Annahme, die er nach anderen Versuchen wieder aufgab. Eine Entscheidung brachten die Arbeiten von C. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. B **21**, 25, 42 (1933); **23**, 469; C. Tubandt und H. Reinhold, ibid. **24**, 22 (1934). Siehe auch W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (Dresden und Leipzig 1937); daselbst neben reichlichen Schrifttumsangaben besonders ausführlich die Theorie des Erscheinungsgebietes.

[37]) Über die Methodik vgl. die in der Tabelle zitierten Arbeiten oder W. Jost, loc. cit.

[38]) C. Tubandt, H. Reinhold und A. L. Neumann, Z. Elektrochem. **39**, 227 (1933).

[39]) G. v. Hevesy und W. Seith, Z. anorg. allg. Chem. **180**, 150 (1929).

[40]) L. W. Strock, Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 441 (1934); **31**, 132 (1935).

[41]) P. Rahlfs, ibid. **31**, 157 (1935). Siehe daselbst weitere Arbeiten, z. B. von J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. Abt. A **87**, 436 (1934) usw.

Rest der Kationen dagegen ebenfalls statistisch über zahlreiche Lücken verteilt ist.

Diese Eigentümlichkeit, das Fehlen eines starren Gitters für die Kationen, steht offenbar in enger Beziehung mit den physikalisch-chemischen Besonderheiten dieser Verbindungen und im besonderen mit der Beweglichkeit der Kationen, wie sie die Diffusionsmessungen zeigen. L. W. Strock spricht von einem „dispersen Kationen-Gitter", und meint, daß hier „die Kationen für sich allein als eine Flüssigkeit anzusehen sind. — Das feste Gitter der negativ geladenen Jod-(Schwefel-)Teilchen ist stabil, weil die flüssigen, positiv geladenen Silberteilchen die elektrostatische Ladung ausgleichen. — Man hat also ein negativ geladenes Jodionengitter, das mit einer Silberionen-‚Flüssigkeit' erfüllt ist". An andrer Stelle wird von einem „Schmelzen allein der Kationen" bei der Umwandlung der β- in die α-Form gesprochen usw. Nun erhebt der Verfasser zwar Einspruch gegen diese Anwendung des Ausdruckes „flüssig"[42]) — das von P. Rahlfs benutzte Wort „beweglich" scheint ihm für die Eigentümlichkeiten dieser voneinander isolierten Kationen besser zu passen[43]) — immerhin wird durch voranstehende Sätze die ganz besondere Mobilisierung des fadenbauenden Materials im Ausgangssystem nochmals deutlich hervorgehoben.

Reines α-Ag_2S zeigt praktisch 100 Proz. metallische oder elektronische Leitfähigkeit (C. Wagner, C. Tubandt und H. Reinhold), d. h. außerordentlich hohe Werte. Es wandern also beim Stromdurchgang auch Elektronen im Ag_2S. Ob dabei beim Stromdurchgang vielleicht sofort eine Entladung der Ag-Ionen und Ordnung der entstehenden Ag-Atome zu inneren Fäden auftritt, was nach C. Tubandt unter Umständen schon in Sekunden nach Stromschluß möglich ist, ist eine Frage, auf die der Verfasser noch keine völlig überzeugende negative Antwort hat finden können. Die besonders von Tubandt und Reinhold[44]) beobachtete starke Herabsetzung der Leitfähigkeit durch S-Überschuß erklärt Strock dadurch, daß Schwefelatome (nicht Ionen) sehr nahe denselben Radius (1,04) haben wie Ag^+-Ionen (1,13) und daher die Lücken, in denen die Ag^+-Ionen sitzen, besonders leicht verstopfen[45]). Darüber, daß überschüssiger Schwefel, etwa entsprechend der Formel $Ag_{1,8}S$ (Rahlfs) die Ausbildung von inneren Metallfäden beim Stromdurchgang verhindert oder erschwert und damit die natürliche metallische Leitfähigkeit des reinen Ag_2S maskiert, besteht wohl Übereinstimmung bei allen Autoren.

10. Auch aus Chlorsilber scheiden sich beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt des AgCl bei $\sim$550 nach H. W. Kohlschütter äußerst feine Silberhärchen aus. Wie Kohlschütter loc. cit. überzeugend darlegt, handelt es sich hier um einen ganz anderen Vorgang als bei der Entstehung aus dem Sulfid, nämlich um eine Kristallisation des bei dieser Temperatur schon erheblich flüchtigen AgCl. Statt basal wachsen diese Fasern also apikal wie zahlreiche andere durch Kondensation aus dem Dampf entstehende Kristalle. Sie sind vielleicht Einkristalle bzw. verästelte Aggregate weniger Einkristalle. Über osmotische AgCl-Fasern vgl. Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **9**, 116 (1911).

11. Bekanntlich entstehen aus Cu_2S, Cu_2Se und Cu_2Te beim Erhitzen besonders bei gleichzeitiger Reduktion auch Kupferhaare, und zwar sowohl nach außen als auch (z. B. beim Zusammenschmelzen von 40 bis 45 Proz. Cu_2S und 60 bis 55 Proz. FeS) nach innen [P. P. Fedotieff[46])]. Nach Hittorf gibt nur schlechtleitendes Cu_2S, das nur spurenweise das gut leitende CuS wohl aber einen selbst bei „Weißgluthitze" nur sehr langsam zu entfernenden Überschuß an elementarem Schwefel und gleichzeitig „in der Masse einzelne (metallische) Kupferteilchen", enthält, Faserbildung. Erforderlich ist dazu „Glühhitze". Es entweicht hierbei kein Schwefel (Versuche unter CO_2), und es entsteht kein Gewichtsverlust. Zu dem gleichen Resultat — keine Abspaltung von Schwefel trotz vorhandenen Überschusses — kommen auch spätere Autoren, wie Beyerinck[47]), O. Mügge (loc. cit.), A. Beutell (loc. cit.) u. a. Letzterer Autor erhitzte Cu_2S zusammen mit einem Cu-Blech $2^1/_2$ Monate in einem ausgepumpten Röhrchen auf ca. 500°. Das Blech behielt seine metallische Farbe bei. Des-

[42]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 45 (1942).

[43]) Noch lieber möchte der Verf. diese Schar von natürlich auch in besonders lebhafter thermischer Bewegung befindlichen Kationen als ein „Ionen-Gas" bezeichnen; vgl. weiter unten Abschn. 14.

[44]) C. Tubandt und H. Reinhold, Z. Elektrochem. **37**, 874 (1931).

[45]) Daß diese Erklärung allerdings nicht allgemein gültig ist, zeigt das Verhalten des AgCl, bei dem durch einen Überschuß von Cl-Atomen (1,07) die Leitfähigkeit bekanntlich erheblich heraufgesetzt wird; vgl. C. Tubandt, Hdb. d. Experimentalphysik, loc. cit. 446.

[46]) P. P. Fedotieff, Z. anorg. allg. Chem. **167**, 329 (1927); daselbst frühere Arbeiten von H. Tiedemann u. a.

[47]) Beyerinck, Jb. Mineral. Beil. B **11**, 441 (1897).

gleichen fand Hittorf, daß der Schwefelüberschuß auch bei „Weißgluthitze" erst nach längerer Zeit langsam ausgetrieben werden kann. Dieser S-Überschuß ist also ungewöhnlich fest in das Gitter des Cu_2S bzw. CuS eingebaut.

Es erfolgt bei der Faserbildung vielmehr die Zersetzung „eines Teiles" (Hittorf) von Cu_2S in CuS + Cu, wie auch aus der stark gestiegenen Leitfähigkeit am Schluß der Reaktion hervorgeht. Allerdings sagt Hittorf auch: „Merkwürdigerweise geschieht dies in derselben Temperatur, in der letzteres (CuS) bereits zerfällt" (loc. cit. S. 11). Die Reaktion „findet nur an der Oberfläche des Zylinders statt; sie nimmt rasch ab in dem Maße, als sich die Menge des Cu·· vermehrt und wird nach einiger Zeit unmerklich". (Eine analoge Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtete, wie oben erwähnt, H. W. Kohlschütter beim Ag_2S.) Gut leitende, nach Hittorf stets bereits einen Gehalt von CuS besitzende Präparate geben keine Haarkupferbildung. „Je schlechter das Material leitet, desto geeigneter ist es hierzu" (zur Haarbildung) — sagt Hittorf, loc. cit. S. 15. Schmilzt man das Cu_2S (Schmelzpunkt ca. 1135°), so entstehen die Haare erst beim Abkühlen und Erstarren der Masse (Schmelzpunkt von Cu = 1065°).

Die Entstehung der Cu-Fasern erfolgt erst bei wesentlich höherer Temperatur als die der Ag-Fasern, nach Hittorf erst bei „Glühhitze", nach O. Mügge bei längerem Erhitzen auf 620°, nach A. Beutell bei tagelangem Erhitzen auf ~ 500°. Letzterer fand nach 5 Tagen „sehr kurze Härchen", nach $2^1/_2$ Monaten erst solche von 13 mm. Nach diesem Autor entspricht ein Tag des Ag-Faser-Wachstums etwa einem Monat des Cu-Faser-Wachstums.

Außer durch Erhitzen können auch durch Elektrolyse des festen Cu_2S schon bei 110° und mit kleinen Spannungen und Stromstärken Kupferhaare erzeugt werden (Hittorf). Im Innern findet sich dann das Cu in Form von Blättchen (!). Bei nach außen entstehenden Fasern ist das Wachstum basal. Die Fasern sind massiv. Von Ag-Fasern unterscheiden sie sich morphologisch dadurch, daß sie oft scharfkantig sind, also polyedrischen Querschnitt haben. Röntgenoskopisch (R. Schenck, R. Fricke und Brinkmann, loc. cit.) ergibt sich eine viel unregelmäßigere Faserstruktur als bei den Ag-Fasern (unregelmäßige Orientierung der Kristallite zur Faserachse). Geogene, also vermutlich langsam entstandene Kupferfasern erwiesen sich im Gegensatz zu den experimentell erzeugten annähernd als Einkristalle.

Die chemische Grundreaktion ist nach Hittorf, P. P. Fedotieff u. a. die umkehrbare Reaktion $Cu_2S \rightleftarrows CuS + Cu$. Die Haarbildung erfolgt also nach übereinstimmender Ansicht ohne merkliche Abscheidung von Schwefel. Da CuS große Neigung besitzt, in Cu_2S überzugehen ($2\,CuS \rightarrow Cu_2S + S$)[48], bedarf es der Überwindung einer Energieschwelle, um die Reaktion in der Richtung nach rechts, d.h. die Metallabscheidung, herbeizuführen. Eine Dissoziation des reinen Cu_2S unter Schwefelabscheidung ist nach E. Posnjak, E.T. Allen u. A. E. Merwin[49] u. a. selbst bei Temperaturen von 1200 bis 1300° (also über dem Schmelzpunkt) noch nicht feststellbar. Der Umwandlungspunkt β-Cu_2S (rhombisch) in α-Cu_2S (kubisch) liegt bei reinem Cu_2S wesentlich tiefer als bei Ag_2S. Nach H. Braune und O. Kahn (loc. cit.) liegt er bei reinem Cu_2S bei 103°, nach P. Rahlfs (loc. cit.) bei 91°. Das Auftreten der kubischen Modifikation ist nach letzterem Autor an einen „Kupferunterschuß" gebunden. Cu_2S ist nicht spaltbar, $Cu_{1,8}S$ dagegen sehr gut.

Auch Cu_2S leitet unipolar und elektrolysiert unter einseitigem Materialtransport. Im Gegensatz zum Verhalten von Ag_2S erhöht aber ein Überschuß von S die Leitfähigkeit von Cu_2S[50]. „Dasjenige Schwefelkupfer, welches den größten Widerstand besitzt, müssen wir als das reinste erklären" (Hittorf). Nur das schlechtleitende, trotzdem aber freien Schwefel und metallische Cu-Teilchen enthaltende Cu_2S ergibt „in der Glühhitze" unter trockenem CO_2 Kupferhaare. Natürlich wird beim Erhitzen die Leitfähigkeit in allen Fällen stark erhöht.

Die Beweglichkeit der Cu-Ionen im Cu_2S ist nach H. Braune und O. Kahn, C. Tubandt u. a. bei höheren Temperaturen ebenfalls sehr hoch, wie aus Tabelle I hervorgeht.

Die Röntgenstrukturanalyse von α-Cu_2S (mit Überschuß von Schwefel $\approx Cu_{1,8}S$; P. Rahlfs, loc. cit.) ist verwickelter als diejenige des Ag_2S und unterscheidet sich von letzterer dadurch, daß nicht alle Kationen statistisch über die Lücken verteilt sind. Vielmehr haben 4 Kationen pro Zelle eine fixierte Lage (flächenzentriert), nur der Rest ist statistisch auf Lücken verteilt.

Das bei der Haarbildung übrigbleibende CuS zeigt als Mineral (Covellin) hexagonale Struktur

[48]) Vgl. z. B. Wi. Ostwald, Lehrb. d. anorg. Chem. (Leipzig 1912), 687.

[49]) E. Posnjak, E. T. Allen und A. E. Mervin, Z. anorg. allg. Chem. **94**, 95 (1916); siehe auch Fedotieff, loc. cit.

[50]) Vgl. schon W. Hittorf, loc. cit.; ferner C. Tubandt, Hdb. d. Experimentalphysik, loc. cit. S. 450; daselbst weitere Arbeiten.

16-13-102-1

und bildet gleichzeitig ein Schichtengitter[51]). Dieses CuS besitzt nach Hittorf auch bei gewöhnlicher Temperatur eine erhebliche Leitfähigkeit.

B. Theoretisches.

12. Die bisherigen Theorien der Genese der Ag- und Cu-Fasern sind nicht recht befriedigend, vermutlich nicht einmal immer für ihre Autoren. Einen Überblick der wichtigsten Vorstellungen bis zum Jahre 1932 gibt H. W. Kohlschütter, loc. cit. Erwähnt seien z. B. die Vorstellungen von V. Kohlschütter und O. Mügge, welche die offenbar erforderliche hohe Beweglichkeit des Nährmaterials dadurch hervorheben, daß sie von einem „pseudogasähnlichen" bzw. „flüssigen, breiartigen" Zustand des Silbers während oder vor der Entstehung der Faser sprechen und damit den Teilfaktor der Mobilisierung herausstellen. Nach Mügge wird dieses flüssige Silber „herausgepreßt" (ältere Autoren sprechen sogar von „explosionsartigem Herausschießen" der Fäden; vgl. V. Kohlschütter und E. Eydmann, loc. cit.), ein Hinweis also auf einen besonders großen in Frage kommenden und besonders scharf ausgerichteten Wachstums-Vektor. R. Schenk, R. Fricke und G. Brinkmann führen den Vorgang auf thermoelektrische Lokalströme zurück, sehen in letzteren also den nach ihrer Ansicht energieliefernden Vorgang und wohl auch den Wachstums-Vektor. Gleichzeitig weisen sie auf die große Beweglichkeit des Silberions im erhitzten Ag_2S hin, freilich unter Bezugnahme auf den damals noch nicht erkannten Fehlschluß von C. Tubandt über die als rein elektrolytisch angenommene Leitfähigkeit des α-Ag_2S. Daß Thermoströme höchstens die Energiequelle, bestimmt aber nicht die zweite Hauptbedingung der Fibrogenese, den Wachstums-Vektor, darstellen können, zeigte dann H. W. Kohlschütter[52]). Letzterer Autor äußert sich über die Theorie sehr vorsichtig und spricht von der „gegenseitigen Abstimmung mehrerer Vorgänge aufeinander" als von der „entscheidenden Bedingung für das Zustandekommen der einzigartigen Aggregationsform des Silbers auf Silbersulfid", wobei insbesondere die vier Variabeln „Reduktionsgeschwindigkeit des Sulfids, Beweglichkeit des Silbers im Sulfid, Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit des Silbers bei 300—400° in einem besonders günstigen Verhältnis stehen müssen" (loc. cit. S. 352, 1932). Als letzte „Theorie der Silberhaar-Entstehung" gilt die von C. Wagner[53]) (1933), die vollständig und wörtlich zitiert sei:

„Bei der sogenannten Haarsilberbildung ist nach H. W. Kohlschütter anzunehmen, daß irgendwo an der Oberfläche Schwefel entfernt wird. Entsprechend wird Silber frei, d. h. es wandern Silberionen + Elektronen weg, bis sie auf Silberkeime treffen und dort als kompaktes Silber angelagert werden. Liegt der Keim an der Oberfläche, so wird dieser nadelförmig nach außen geschoben, da die Schwefelionen im Silbersulfid ein starres Gerüst bilden" (loc. cit. S. 39).

Auch diese letzte Theorie läßt offenbar noch eine ganze Anzahl von Fragen offen. Mit dem gleichen Physikochemismus könnte z. B. auch dreidimensional entwickeltes Silber abgeschieden werden.

13. Der Leser, der sich die Mühe genommen hat, sowohl den allgemeinen Teil dieser Arbeit als auch voranstehende Phänomenologie der Haarsilberbildung durchzulesen, wird schon selbst die Natur einiger der aufgestellten fünf Grundvorgänge zum Verständnis des Vorgangs aus der Beschreibung der Einzelheiten erkannt haben. Es sind dies insbesondere der materialliefernde Vorgang und die Bereitstellung des Nährmaterials in hochmobilisiertem Zustand.

Das Material Ag wird geliefert durch die chemische Reaktion $Ag_2S \rightarrow 2\,Ag + S$ bzw. in Ionenform: $2Ag^+ + S^{--} \rightarrow [2Ag^+ + 2\,\text{Elektronen}] + S$, wobei $2Ag^+ + 2e = 2\,Ag$-Atome ergeben. Für die Metallbildung bzw. für den Übergang $Ag^+ + e = Ag$ stehen dem Ag-Ion von vornherein mehrere Elektronenquellen zur Verfügung. Zunächst natürlich die zwei Elektronen des Schwefelions S^{--}. Nach C. Wagner (loc. cit.) sind im Ag_2S aber auch im stromlosen Zustand Ag-Ionen und Elektronen vorhanden, wobei es allerdings nicht leicht einzusehen ist, wie beide nebeneinander existieren und zusammen diffundieren können, ohne sich dabei zum Ag-Atom zu vereinigen. Schließlich ist als dritte Elektronenquelle die metallische Keimscheibe oder ein Stück massiven Metalls selbst anzusehen, freilich nur für den Fall, daß der osmotische Überdruck der Ag-Ionen im Ag_2S größer ist als der elektrolytische Lösungsdruck, mit dem die metallische Keimscheibe selbst Ag-Ionen in das Ag_2S-Gitter sendet, so daß eine Entladung der Ag-Ionen unter Aufnahme von Elektronen aus dem Metall realisierbar

[51]) Z. Kristallogr., Strukturberichte **1928-32**, 10.
[52]) Die Fasern wachsen nicht in der Richtung des Stromes, sondern z. B. senkrecht zu ihr.
[53]) C. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. B **21**, 39 (1933). Siehe auch W. Jost, Diffusion usw. in festen Stoffen, loc. cit. S. 154.

16 · 13 · 102 /

ist. Wir werden auf die erste und dritte Möglichkeit weiter unten zurückkommen.

Eingeleitet wird die Reaktion durch thermische Dissoziation. Ein im Vakuum mit eingeschlossenes blankes Ag- oder Cu-Blech beginnt sich bei der Haarbildung zu schwärzen (A. Beutell, V. Kohlschütter und Eydmann u. a.). Gleichzeitig mit der S-Abgabe aus den oberflächlichsten Schichten beginnt an derselben Stelle die Bildung von Spuren, Keimen, schließlich „glänzenden Punkten" (O. Mügge) aus metallischem Ag, den realen Keimscheiben des Haarsilbers. Gleichzeitig beobachtet man besonders bei längerem Erhitzen von schwefelhaltigen, also Fasern liefernden Präparaten eine Rekristallisation (Kornvergrößerung) des Ag_2S. Für die Beschleunigung der Reaktion durch Berührung des in Reaktion befindlichen Ag_2S mit Ag- oder Cu-Blech sowie für die Wirkung des zu optimaler Haarbildung erforderlichen kleinen Schwefelüberschusses wird weiter unten eine Deutung gegeben werden.

Auf die ganz ungewöhnliche Mobilisierung des Nährmaterials im vorliegenden Falle ist in Abschnitt 9 ausführlich hingewiesen worden. Rein experimentell ist das Zutreffen der zweiten oben genannten Grundbedingung für die Fibrogenese des Haarsilbers in fast extremem Ausmaß erwiesen. Von besonderem Interesse ist diese Mobilisierung darum, weil sie bei dem basal wachsenden Haarsilber in der noch starren Grundmasse auftritt, aus der heraus die Faser wächst. Während eine große Beweglichkeit des Nährmaterials bei der apikalen Kondensationsgenese aus dem Dampf, der Schmelze oder der Lösung den Regelfall darstellt, haben wir hier Verhältnisse, die in starren Systemen keineswegs die Regel bilden, und die nebenbei besonders an die Entstehung biogener Fasern erinnern.

Einer ausführlichen Besprechung bedürfen die drei anderen Grundbedingungen: Die Kennzeichnung des energieliefernden Vorganges, diejenige der Wachstumsvektoren und diejenige des formativen Apparates, in letzterer Hinsicht also die Kennzeichnung von Entstehung, Erhaltung und evtl. Änderung der realen Keimscheibe des Silberhaares.

14. Wenn man sich ein grobanschauliches Bild von dem Zustand eines α-Ag_2S-Kristalls bei der Temperatur der Fasergenese (400—500°) machen will, so kann man an einen dreidimensional gebauten Gitterkäfig denken, in dem ein Mückenschwarm schwirrt, ohne ihn verlassen zu können. Die bei 180° noch statisch-statistisch in dem starren S^{--}-Gitter verteilten Ag^+-Ionen werden bei 400—500° sehr lebhafte Schwingungen und Platzwechsel-Bewegungen ausführen, so daß sie bei dieser Temperatur nur noch kinetisch-statistisch im Gitter verteilt sein werden[54]). Die Ag^+-Ionen werden sich also innerhalb des S^{--}-Gitters im Zustande eines Dampfes oder Gases befinden, wobei besonderer Nachdruck darauf gelegt werden muß, daß dieser Zustand eines „Ionendampfes" wegen der Neutralitätsbedingung nur innerhalb des Ag_2S-Kristalles existenzfähig ist, nicht aber wie bei gewöhnlichen Dämpfen ungeladener Moleküle auch außerhalb des Gitters. Dieser Metallionendampf ist auch nicht identisch mit den „Metallnebeln" oder Pyrosolen, wie sie z. B. R. Lorenz[55]) ausführlich beschrieben hat. Obschon die auffällige Bereitschaft von Metallen, in Salzschmelzen leichter und ausgiebiger zu verdampfen als z. B. im Vakuum auch in vorliegendem Zusammenhang bemerkenswert erscheint, handelt es sich beim erhitzten Ag_2S um etwas anderes, nämlich um die durch Dissoziation hervorgerufene extreme Mobilisierung der einen Ionenart bei gleichzeitigem Bestehenbleiben eines zweifellos erweichten, immerhin aber noch „starren", also noch annähernd gestaltbeständigen Gitters der anderen Ionenart. Nur innerhalb dieses S-Ionengitters ist der Ag-Ionendampf existenzfähig, und nur innerhalb des Gitters können wir von einem Ionendampfdruck der Ag-Ionen sprechen, so wie wir etwa von dem osmotischen Druck von Stoffen in einer Lösung oder von dem Lösungsdruck der Ionen sprechen, welche ein in Lösung getauchtes Metall in letztere hineinsendet. Wie das Lösungsmittel bei einem flüssigen Elektrolyten ist das S^{--}-Ionengitter beim erhitzten Ag_2S unentbehrlich für das Zustandekommen des Ionendampfdrucks bzw. des osmotischen Druckes der Ag-Ionen.

Die Sachlage ändert sich erheblich, wenn ein durch oberflächliche Reduktion entstandener realer Metallkeim oder ein Stück kompaktes Metall in Berührung mit dem im S-Gitter eingesperrten Ag-Ionendampf kommt. Der Lösungsdruck der geringen Konzentration von Ag-Ionen, welche ein solcher Metallkeim in das System $2\,Ag^+ + S^{--}$ vielleicht noch abgeben könnte, ist sehr viel kleiner als der osmotische oder Dampfdruck der im Ag_2S-Kristall bei 400—500° vorhandenen großen Anzahl von Ag-Ionen[56]). Wir

[54]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 45 (1942).
[55]) R. Lorenz, Die Pyrosole (Leipzig 1926).
[56]) Die Nernstsche Auffassung wird hier der Anschaulichkeit wegen benutzt. Es ist dem Verfasser bekannt, daß die zwei Größen elektrolytischer Lösungsdruck und osmotischer Gegendruck zur Erfas-

haben eine Situation, verwandt derjenigen des Systems $Cu/CuSO_4$ im Daniell-Element, von der z. B. F. Foerster[57]) schreibt: „... beim Kupfer in Kupfersulfat ist der Fall verwirklicht, daß der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalles kleiner ist als der osmotische Druck seiner Ionen in einer Lösung seiner Salze. In diesem Falle kann, wenn das Metall in die Lösung taucht, der osmotische Druck sein Streben, ihre Konzentration zu vermindern, betätigen, indem er Metallionen aus der Lösung heraustreibt und aus ihnen auf dem eintauchenden Metall neue Metallteilchen niederschlägt. Jene werden dabei Elektronen aus dem Metall in sich aufnehmen und ihm dadurch eine positive Ladung erteilen usw.". Einem in der Oberfläche sitzenden Metallkeim gegenüber ist der Ag-Ionendampf also nicht mehr „eingesperrt". Ein solcher Metallkeim wirkt bei Berührung mit dem erhitzten Ag_2S bzw. seinem Ag-Ionendampf im ersten Augenblick etwa so, als wenn man in einen mit Gas gefüllten Ballon mit der Nadel hineinsticht oder in eine übersättigte oder unterkühlte Lösung einen Kristallisations-Keim bringt. Ein Metallkeim oder gar ein kompaktes Stück Metall ist ein Reservoir von Elektronen, und ein Ag-Ion, das bei genügendem Überdruck in Berührung mit ihm kommt, kann sein fehlendes Elektron aufnehmen, sich damit zum Ag-Atom vervollständigen und sich gleich an der Berührungsstelle in das Atom-Kristallgitter einordnen.

Wie der Fall $Cu/CuSO_4$ zeigt, kann aber die Metallabscheidung infolge des osmotischen Überdruckes gegenüber dem elektrolytischen Lösungsdruck nur minimal sein. Es wird unter Umständen nur eine Doppelschicht gebildet; der Vorgang der Metallabscheidung kommt sehr bald zum Stillstand. Auch im Falle Ag_2S muß die Ag-Abscheidung aufhören, wenn der osmotische Druck der Ag-Ionen und der entgegengesetzt gerichtete elektrolytische Lösungsdruck des Metallkeimes gleich groß geworden sind. Immerhin besteht hier ein erheblicher Unterschied zum Fall $Cu/CuSO_4$, insofern als beim Ag_2S das Anion, der Schwefel, im entladenen Zustande flüchtig ist, in der Tat bei 400—500° schon einen sehr erheblichen Dampfdruck besitzt, wie sich bei der Silberhaarbildung leicht, unter Umständen sogar durch die Bildung von Schwefeltröpfchen an kälteren Stellen des Versuchsgefäßes, nachweisen läßt. Durch eine gleichzeitige Entladung und Verdampfung des Schwefels kann der für die Ag-Abscheidung erforderliche osmotische Überdruck erhalten bzw. nachgeliefert werden, etwa in der Weise, wie dies Fig. 6 schematisch veranschaulichen soll.

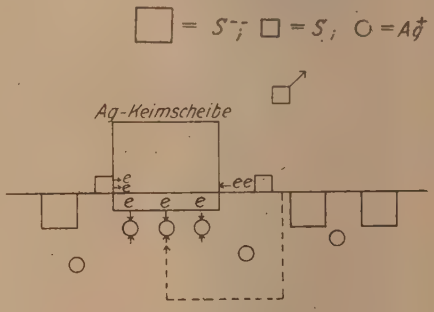


Fig. 6

Bei osmotischem Überdruck nehmen die Ag-Ionen an der Basis der Ag-Keimscheibe ihre Elektronen auf und scheiden sich als Silberatome ab. Gleichzeitig aber entladen sich die verdampfenden Schwefelionen beim Passieren der Oberfläche des Ag_2S, sei es in der Dreistasengrenzlinie Keimscheibe, Ag_2S, Schwefeldampf (linke Seite der Figur), so daß sie unmittelbar ihre Elektronen an die Keimscheibe abgeben können, sei es an anderer Stelle der Oberfläche, so daß sie erst im Laufe der Zeit mit Hilfe von Volmerscher Bewegung an die wachsende Faser gelangen (rechte Seite der Figur). Die Schwefelionen geben also ihre Elektronen nicht direkt an die Ag-Ionen ab, sondern erst beim Verlassen des Gitters durch Verdampfung auf dem Wege über die metallische Keimscheibe oder die wachsende Faser. Sie werden von der sich bei der Ag-Abscheidung positiv aufladenden Keimscheibe „angesaugt". Sie liefern auf diese Weise die von den Ag-Ionen zur Abscheidung verbrauchten Elektronen ständig nach, und zwar so lange, als Schwefelionen unter Entladung verdampfen. Es entsteht ein Stromkreis im Sinne der gestrichelten Pfeil-Linie. in der Tat eine laufende Energiequelle, die so lange läuft, als verdampfende und sich dabei entladende Schwefelionen ihre Elektronen der wachsenden Ag-Faser bzw. der Keimscheibe selbst zur Verfügung stellen.

In dem erheblichen Dampfdruck der Ag-Ionen innerhalb des starren Schwefelionengitters

sung der Vorgänge an den Elektroden weder qualitativ noch quantitativ ausreichen, und daß man auch fragen kann, ob die Übertragung der Verhältnisse in Lösungen auf diejenigen in (erhitzten) starren Gittern zulässig ist. Bevor aber die Grundvorgänge bei der Haarsilbergenese nicht herausgeschält worden sind, erscheint es illusorisch, schärfere Begriffe wie chemisches Potential und freie Energie hier anwenden zu wollen. Zudem fehlen bekanntlich weitgehend exakte Messungen der Teilvorgänge dieser Fasergenese.

[57]) F. Foerster, Elektrochemie, 3 Aufl., S. 152.

gegenüber der metallischen Keimscheibe, die ihrerseits einen nur minimalen elektrolytischen Dampfdruck gegenüber dem Ag_2S besitzt, erblickt der Verfasser also die „treibende Kraft" bei der Haarsilber-Entstehung. Gewiß ist der primäre energieliefernde Vorgang die chemische Reduktion. Im vorliegenden Falle löst aber diese Anfangsreaktion eine zweite elektrochemische aus, die für die Haarsilberbildung viel spezifischer und charakteristischer ist als die primäre Reaktion rein chemischer Art. Denn unter den außerordentlich vielen Fällen chemischer Reduktionen überhaupt gibt es nur sehr wenige, bei denen das Metall in Faserform abgeschieden wird. Es ist aber unsere Aufgabe, die Besonderheiten gerade des letzteren Vorgangs verständlich zu machen und diejenigen Glieder einer Reaktionskette herauszustellen, die für diese Besonderheit maßgebend sind.

Die Forderung eines während der Wachstumszeit andauernden Energiestromes wird erfüllt durch die andere Besonderheit dieses Reduktionsprozesses, durch die Flüchtigkeit eines Reaktionsproduktes, des Schwefels, unter vorheriger Abgabe seiner Elektronen an den Metallkeim. Hier brauchen also nicht, wie in der Wagnerschen Theorie, Ag-Ionen und Elektronen zusammen und in der gleichen Richtung zu wandern; Ag-Ionen und Elektronen wandern vielmehr wie üblich im entgegengesetzten Sinne. Auch im Sinne der vorliegenden Theorie sind Schwefelabgabe und Faserwachstum auf das engste gekoppelt; letzteres hört auf, wenn die Schwefelionen keine Elektronen mehr zur Verfügung stellen können.

Wie ersichtlich, ist im vorangehenden nur der einfachste Fall, die rein thermische Dissoziation des Ag_2S, den Betrachtungen zugrunde gelegt worden. Ob bei Verwendung reduzierender Gase noch andere Variablen herangezogen werden müssen, ist noch zu untersuchen.

Im Zusammenhang mit der wichtigen Frage nach dem Zustandekommen eines Energiestromes ist vielleicht erinnernswert die Tatsache, daß bekanntlich Metalle, Salze usw. bei höheren Temperaturen Ionen und Elektronen emittieren können [Elster und Geitel, G. C. Schmidt, O. W. Richardson u.a.[58]]. Die Silberhaloide z. B. emittieren positiv geladene Ionen schon bei 300—400°. Leider ließen sich Sulfide bei der bisher angewandten Technik bisher nicht untersuchen. Im allgemeinen erfolgt die Ionenemission bei deutlich tieferen Temperaturen als die Emission von Elektronen. Je größer der „Auflockerungsgrad" der Verbindungen, um so niedriger ist die Temperatur, bei der Ionenemission erfolgt. Ein wachsendes Silberhaar sollte nun zur Emission von Ionen bzw. Elektronen besonders disponiert sein infolge seiner großen „Formfeldstärke"[59]). Bekanntlich berechnete P. Debye in seiner Dissertation[60]), daß die Austrittsarbeit der Elektronen so stark von der Form der das Metall begrenzenden Oberfläche abhängt, daß z. B. eine kugelförmige Spitze vom Radius 10^{-3} mm gegenüber einer Platte vom gleichen Metall eine Potentialdifferenz von 10^{-4} Volt zeigen sollte. Ein wachsendes Silberhaar sollte also mehr noch als ein massives Metallstück oder eine Salzschmelze zur Abgabe von Thermoionen und Elektronen geeignet sein. Eine spezielle Untersuchung des Emissionsvermögens von Ag_2S, Ag_2Se und Ag_2Te und der aus ihnen entstehenden Silberfasern während ihres Wachsens wäre in mehrfacher Hinsicht (z. B. auch bezüglich der Hevesyschen Schlußfolgerungen über Auflockerungsgrad und Polarisierbarkeit der Anionen bei Silbersalzen[61]) von Interesse. Es liegt nahe zu fragen, ob etwa ein Teil der Elektronen des Schwefelions oder die nach C. Wagner mit den Ag-Ionen wandernden Elektronen durch die Silberfaser wieder emittiert werden.

15. Die weitere Grundfrage der Analyse einer Fasergenese, die Frage nach der Art der Wachstums-Vektoren, beantwortet sich im vorliegenden Fall von selbst aus den Vorstellungen über den energieliefernden Vorgang, wie sie vorangehend entwickelt wurden. Wenn eine Keimscheibe aus Ag-Metall durch Berührung mit dem „überspannten" Ag-Ionendampf und Nachlieferung der Elektronen aus den S-Ionen einen Energiestrom auslöst, so ist die Richtung dieses Stromes offenbar auf die Keimscheibe hin gerichtet. Denn wenn die in unmittelbarer Nähe der Keimscheibe befindlichen Ag-Ionen entladen sind, und damit hier vorübergehend eine Konzentrations- und Dampfdruckverminderung eintreten sollte, so wird auch die hieraus sich ergebende Diffusionsbewegung aus allen Teilen des Substrates zentral zur Keimscheibe hin ausgerichtet sein. Auch der Materialstrom erfolgt also zur Keimscheibe hin.

Diese im System Substrat + Keimscheibe auftretende konzentrische Diffusion ist als ein

[58]) C. G. Schmidt, Ann. Physik **35**, 401 (1911); **41**, 673 (1913); **66**, 341 (1918); **72**, 565 (1923); **75**, 337 (1924); **80**, 588 (1926); **82**, 664 (1927) usw. Zusammenfassung z. B. bei W. Schottky in Hdb. d. exper. Physik XIII, 2 (1928); siehe hierzu H. Murawkin, ibidem 8, 353 (1931). Bemerkenswert erscheint angesichts der neueren Strukturuntersuchungen von Strock und Rahlfs die erstaunlich richtige Voraussicht der grundsätzlichen Eigentümlichkeiten dieser Strukturen durch C. G. Schmidt schon im Jahre 1924 (Liebigs Ann. Chem. **75**, 363). Siehe ferner die ältere Zusammenfassung von O. W. Richardson im Hdb. der Radiologie IV (1917).

[59]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. **32**, 72ff. (1930).

[60]) P. Debye, Ann. Physik (IV) **33**, 474 (1910).

[61]) G. v. Hevesy, Z. Physik **10**, 84 (1922); Z. Elektrochem. **34**, 463 (1928); Zusammenfassung bei C. Tubandt, Hdb. d. Experimentalphysik, loc. cit. S. 465ff.

autonomer Wachstums-Vektor anzusprechen. Die Keimscheibe und die an ihrer Basisfläche, also streng lokal auftretende vorübergehende Verarmung an Ag-Ionen durch Entladung bestimmen das Zentrum und die Richtung dieses dreidimensionalen Diffusionsfeldes.

16. Als letzte Grundfrage erhebt sich die nach dem formativen Physikochemismus der Haarsilbergenese. Da es sich um basal wachsende Massivfasern handelt, ist die Bildung einer Keimscheibe das erste Stadium. Nach übereinstimmender Ansicht entsteht eine solche Ag-Keimscheibe innerhalb der äußeren Grenzschicht des Ag_2S als Folge der wegen der Flüchtigkeit des S an der Oberfläche des Substrates beginnenden Reduktion. Eine solche Keimscheibe muß soviel Netzebenen enthalten, daß sie ausgesprochen metallische Eigenschaften erlangt, also z. B. die Fähigkeit, als entladende Elektrode zu wirken, leicht Elektronen aufnehmen und abgeben zu können usw. Sie muß außerdem so groß bzw. so dick sein, daß sie als Kristallisationskeim, mindestens als Kondensations- oder Agglomerationskeim wirken kann. Die Keimscheibe muß außerdem während des Wachstumsvorganges ihren Querschnitt annähernd beibehalten bzw. erst allmählich vergrößern entsprechend der oft beobachteten allmählichen Verdickung der Fasern in den späteren Wachstumsstadien (vgl. Fig. 4 auf S. 45). Es ist unsere Aufgabe festzustellen, auf Grund welcher physikalisch-chemischer Verhältnisse die Keimscheibe diese Bedingungen beim Haarsilber erfüllt.

Daß bei der Oberflächenverdampfung des Schwefels und der entsprechenden Reduktion zufällig oder infolge von Volmerscher Bewegung Ag-Atome sich sammeln und zu Keimen ordnen und kondensieren werden, die einige Netzebenen stark sind, bedarf keiner besonderen Erläuterung. Daß solche Keime bevorzugt an Ecken und Kanten entstehen — und entsprechend auch die Haarbildung an denselben stereometrisch ausgezeichneten Stellen bevorzugt stattfindet, ist ebenfalls bekannt. Ist ein solcher wirklich funktionsfähiger Metallkeim gebildet, so ist auf Grund der hier vorgeschlagenen Theorie der energieliefernden und richtungsgebenden Vorgänge aber auch weiterhin verständlich der oben geschilderte Befund, daß aus einem isolierten Ag_2S-Korn in der Regel nur ein Faden wächst. Wenn der Keim groß und geordnet genug ist, um den unter Überdruck stehenden Ag-Ionendampf entladen und kondensieren zu können, dann werden die Ag-Ionen von allen Seiten des Kornes aus, auch aus den peripheren Schichten, konzentrisch zur Keimscheibe diffundieren. Für die Entstehung einer zweiten Keimscheibe ist dann ebensowenig Anlaß wie für das Entstehen eines zweiten Loches in einem prallen Gasballon, der bereits einmal geplatzt oder angestochen worden ist. Sollten sich mehrere funktionsfähige Keimscheiben gleichzeitig in der Oberfläche bilden, so wird die zufällig größte unter ihnen auch den größten Zustrom von Ag-Ionen erhalten, und somit die anderen konkurrierenden Keimscheiben aus dem Felde schlagen. Schwerer verständlich und wichtiger erscheint die weitere Tatsache, daß die Keimscheibe ihren Querschnitt lange Zeit konstant erhält oder nur ganz allmählich vergrößert, daß mit anderen Worten das Wachstum oder die Materialanlagerung fast ausschließlich an der unteren Basisfläche der Keimscheibe erfolgt, nicht, oder doch nur ganz allmählich, an der Peripherie der Keimscheibe. Denn die basale Kondensation zu einer Faser ist ja nur möglich bei annähernder Konstanz des Keimscheibenquerschnitts während des Wachsens.

Die naheliegende Feststellung, daß aus autonomen Gründen die (negative) Anlagerungsarbeit der Ag-Atome an der Basisfläche viel kleiner ist als an der Peripherie, daß infolge dieser Unterschiede in den Anlagerungsarbeiten auch die Geschwindigkeitskonstanten für basale und periphere Anlagerung größenordnungsgemäß verschieden sind, paraphrasiert den Vorgang nur, ohne ihn zu erklären, so beliebt heute bekanntlich derartige Darstellungen sind. Eine überzeugendere physikalisch-chemische Erklärung kann ausgehen von folgenden oben (Abschnitt 8 und 9) aufgezählten Tatsachen:

a) Optimale Temperatur; bei höherer Temperatur verbreitern sich die Keimscheiben sehr schnell, und schließlich tritt Ag-Abscheidung nur in Krustenform auf.

b) Notwendigkeit eines Schwefelüberschusses für die Abscheidung in Faserform.

c) Leichte Schwefelaufnahme von Ag_2S unter gleichzeitig ausgesprochen kristallisationsfördernder Wirkung von S auf Ag_2S.

d) Der Schmelzpunkt des kristallisierten Ag_2S = ca. 812 ± 10°[62]) liegt erheblich über dem Optimum der Haarbildung, das sich zwischen 400 und 500° befindet.

e) Auffällige Volum- und Gestaltbeständigkeit des Ag_2S-Kornes mindestens in den ersten entscheidenden Stadien der Haarsilberbildung; nach H. W. Kohlschütter sind die Körner sogar „bis fast zuletzt in ihrer Abgegrenztheit einzeln erkennbar" (loc. cit. 1932; S. 348).

[62]) Friedrich und Lerroux, Z. Metallkunde 5, 23, 50 (1908).

f) Im Zusammenhang mit letzterer Feststellung schließlich die Möglichkeit der Bildung von Hohlkörnern, wie von A. Beutell unter besonders günstigen Umständen direkt beobachtet wurde; siehe Fig. 5c.

Aus diesen Tatsachen kann man schließen, daß die schon von Anfang im Überschuß vorhandenen freien Schwefelatome sowie die aus dem Innern des Substrates stammenden frei werdenden Schwefelatome bei ihrer Diffusion in die Peripherie des Kornes die noch vorhandenen Ag_2S-Schichten verfestigen werden. Als Mineralisator wirkt dieser Schwefel begünstigend auf Gitterbildung und Gitterstabilität. Die Bildung einer Keimscheibe wird also in einer starren Grenzschicht erfolgen, deren Festigkeit automatisch während der Zersetzung durch Schwefelzugang aus dem Innern und durch eine regenerierende Ag_2S-Kristallisation aufrechterhalten wird. Auf den naheliegenden Einwand, daß Reduktion und Kristallisation des Ag_2S doch nicht gleichzeitig erfolgen können, da beiderlei Vorgänge einander entgegengesetzt verlaufen, ist zu antworten, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten dieser zwei Vorgänge für den jeweiligen Zustand maßgebend sein wird. Überschuß von Schwefel erhöht unzweifelhaft die Kristallisationsgeschwindigkeit, setzt aber nach dem Massenwirkungsgesetz die Geschwindigkeit der Reduktion herab, wie dies H. W. Kohlschütter auch experimentell fand. Bei der optimalen Temperatur der Haarbildung überwiegt in der Grenzschicht, also außerdem noch lokal, der kristallisationsfördernde Einfluß den anderen Vorgang.

Die Anlagerung von Ag-Atomen an die untere Basisseite des Keimes wird also darum leichter sein als an der Peripherie, weil die Ag-Keimscheibe eingelagert ist in einer starren, sich ständig von innen aus erneuernden Oberflächenschicht aus Ag_2S. Man kann auch hier von einem Düseneffekt, also von einem mechanischen formativen Apparat sprechen. Die Starrheit der Ag_2S-Grenzschicht wird auch von O. Mügge, loc. cit. bestätigt, der speziell die nächste Umgebung eines wachsenden Haares beobachtete und „keinerlei Kontraktion" der Oberflächenschicht während des Wachstums des Haares feststellen konnte. Auf der andern Seite ist für das basal wachsende Haar eine gewisse Gleitung innerhalb dieses „Loches" in der äußeren Schicht des Korns erforderlich, allerdings nur eine Gleitung über minimale Strecken, z. B. nur über den Abstand einiger weniger Netzebenen hinweg. Diese Gleitung wird ermöglicht dadurch, daß der kristallographische Atomabstand a der kubischen Zelle beim metallischen Ag = 4,07, beim Ag_2S dagegen 4,88 Å beträgt (Rahlfs, loc. cit.). Es findet also im Moment der kristallinen Kondensation an der Basisfläche der Keimscheibe eine sehr beachtliche Gitterkontraktion des fadenbildenden Materials statt, die zum Auftreten der Gleitung genügen dürfte.

Erscheint also somit die Keimscheibe als eingelassen in eine starre, ihrer peripheren Vergrößerung sich widersetzende Lagerschicht, so bestehen für den wachsenden Keim noch immer zwei Möglichkeiten sich auszudehnen. Die Keimscheibe kann a priori sowohl nach innen wie nach außen wachsen. Selbstverständlich ist der mechanische Widerstand gegenüber einer Volumvermehrung in das Innere des starren Substrates hinein unvergleichlich größer als in der Richtung nach außen, in den Dampfraum hinein. Trotzdem wurde, wie oben erwähnt, von O. Mügge auch Faserbildung innerhalb des Substrates (Wurzelbildung) beobachtet. Vielleicht tritt diese innere Faserbildung besonders dann auf, wenn sich gegen Ende der Reaktion das Ag_2S-Substrat „aufgelockert" oder wenn sich gar, wie oben beschrieben, ein Hohlraum gebildet hat[63]). Erst recht möglich erscheint eine solche Kondensation im Innern, wenn die metallische Keimscheibe nicht in der Oberflächenschicht sitzt, sondern wenn Silberkörnchen von vornherein im Ag_2S dispergiert worden sind. In diesem Falle unterbleibt nach H. W. Kohlschütter die Haarbildung nach außen vollständig. Die Reduktion zu Metall wird damit aber natürlich nicht unterbunden; sie führt vielmehr in diesem Falle zu einer Metallabscheidung im Innern des Substrates.

Bei höherer Temperatur nimmt die Starrheit des Ag_2S- und erst recht des S-Gitters ab. Die Keimscheibe kann sich peripher verbreitern und läuft schließlich aus. Das beobachtete Temperaturoptimum der Haarbildung kommt zustande dadurch, daß eine ganze Reihe von Vorgängen verschiedene und verschieden große Temperaturkoeffizienten haben. Auf Reduktions- und Kristallisationsgeschwindigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit ist schon oben hingewiesen worden. Aber auch die Beweglichkeit der Ag-Ionen nimmt zu mit steigender Temperatur, andererseits verringert sich die Starrheit des Ag_2S, und zwar zuerst im Innern, dann in der Grenzschicht. Auch die Kondensierbarkeit der Ag-Ionen wird bei sehr hohen Temperaturen voraussichtlich kleiner werden.

[63]) Im Schrifttum wird mehrfach von einer „porösen" Struktur besonders des gegossenen Ag_2S gesprochen; siehe insbesondere O. Weigel, Jb. Mineral. 21, 326 (1907).

17. Überblickt man vom Standpunkt der vorgetragenen Theorie nochmals die in Abschnitt 7 bis 9 zusammengefaßten phänomenologischen Einzelheiten der Haarsilberbildung, so ist eine der ersten noch zu beantwortenden Fragen die nach der Spezifität der Silberverbindungen, die zur Haarsilberbildung befähigt sind. Warum tritt die Erscheinung nur auf bei Ag_2S, Ag_2Se und Ag_2Te, aber nicht z. B. bei den Silberhaloiden, die nicht nur in elektrochemischer, sondern auch in kristallographischer bzw. feinbaulicher Hinsicht den genannten Verbindungen nahe verwandt sind? Der Grund liegt sehr wahrscheinlich darin, daß die fünfte Grundbedingung, der formative Mechanismus, bei den Haloiden nicht realisierbar ist, da die Schmelzpunkte der Haloide viel zu niedrig liegen, und die Starrheit dieser Verbindungen bekanntlich schon weit unterhalb des Schmelzpunktes stark abnimmt. Man vergleiche folgende Schmelzpunkte:

AgCl · 452°; AgBr 422°; AgJ 526°
Ag_2S 812°; Ag_2Se 880°; Ag_2Te 955°

und beachte, daß AgCl und AgBr vor dem Schmelzen noch mesomorphe Zustandsformen annehmen. Ag_2SO_4 hätte zwar noch einen relativ hohen Schmelzpunkt: 651°. Indessen ist bisher nicht bekannt, ob dieses Salz elektrochemisch und feinbaulich ebenso beschaffen ist wie die Haloide, Sulfide, Selenide und Telluride.

Eine zweite Besonderheit, über die im Schrifttum viel diskutiert worden ist, ist der Einfluß eines Temperaturgefälles auf die Haarsilberbildung. Daß sich das Haarsilber bei einem nicht zu tief herabgehenden Temperaturgefälle am kälteren Ende abscheidet, ist nach voranstehender Theorie leicht verständlich. Wir haben ein Ludwig-Soret-Phänomen vor uns, d. h. eine Erhöhung der Konzentration der Ag-Ionen an der kälteren Stelle, entsprechend dem Verhalten eines gelösten Stoffes in einem Rohr, dessen Enden auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden. Die auffällige Zersetzung und Resorption eines mit Ag_2S in Berührung stehenden und gleichzeitig einem Temperaturgefälle ausgesetzten Silberbleches ist auf die oben schon erwähnte „starke Reaktionsfähigkeit" zwischen Ag und Ag_2S, speziell bei S-haltigem Ag_2S, und gleichzeitig auf das Ludwig-Soret-Phänomen zurückzuführen. Hier kann mit großer Wahrscheinlichkeit auch die thermoelektrische Theorie von Schenk, Fricke und Brinkmann (in etwas abgeändertem Sinne) herangezogen werden. In einem Temperaturgefälle wirkt metallisches Silber in Berührung mit Ag_2S als Lösungsanode, sendet mit anderen Worten Ag^+-Ionen in das Ag_2S-Gitter. Sobald diese Ag-Ionen aber in das Gitter eintreten, werden sie in der geschilderten Weise mobilisiert und durchwandern an Stelle der bereits aus dem Ag_2S abgeschiedenen Ag-Ionen in das S-Gitter, bis sie selbst an der kühleren Kathode abgeschieden werden.

Daß auch Kupfermetall in Berührung mit Ag_2S die Metallabscheidung auslöst, Platin aber nicht, würde analog dem Verhalten in wässeriger Lösung so zu deuten sein, daß auch hier Cu elektrochemisch unedler, Pt aber edler ist als Ag. Die geringe Wirksamkeit des unedlen Al kann auf die unvermeidliche Oxydhaut zurückgeführt werden; es wäre interessant festzustellen, ob z. B. Hg-aktiviertes Al die Ag-Abscheidung in erhitztem Ag_2S auslöst. Hinzu kommen hierfür noch Ähnlichkeiten oder Unähnlichkeiten des Feinbaues der kompakten Metalle. Ag und Cu sind beide kubisch-holoedrisch, a für Ag = 4,07, a für Cu = 3,61; Dichte von Ag = 10,50, von Cu = 8,94. Pt ist zwar ebenfalls kubisch gebaut: a = 3,93; seine Dichte ist aber bekanntlich etwa doppelt so groß (21,23) wie die von Ag und Cu.

Der Notwendigkeit eines Schwefelüberschusses zur Haarbildung kann in oben geschilderter Weise auf die vielfach sichergestellte Wirkung des Schwefels als Mineralisator zur Aufrechterhaltung der starren Ag_2S-Struktur speziell in der Oberflächenschicht zurückgeführt werden.

Die von H. W. Kohlschütter gefundene allmähliche Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit wird von diesem Autor auf eine allmähliche „Passivierung der Deckschicht" zurückgeführt, die nach der hier vorgetragenen Theorie auf der Rekristallisation des Ag_2S durch S beruht. Mit der rekristallisierenden Wirkung des Schwefels stimmt überein die Herabsetzung der Reduktionsgeschwindigkeit bei anfänglicher Schwefelzugabe. Die umgekehrte Heraufsetzung durch im Ag_2S dispergiertes metallisches Ag führt H. W. Kohlschütter auf eine „Keimkatalyse" zurück. Im Sinne voranstehender Überlegungen würde dies heißen, daß durch die Möglichkeit der Entladung und Kondensation der Ag-Ionen und der Nachlieferung von S-Elektronen an im Innern des Ag_2S gelegene Silberkeime der Reduktionsvorgang beschleunigt wird.

18. Im Schrifttum wird die Genese des Haarkupfers meist als gleichartig mit derjenigen des Haarsilbers angesehen und dementsprechend sehr kurz behandelt. Der nähere Vergleich der in obigen Abschnitten 8—11 zusammengefaßten Phänomenologie beider Fasergenesen zeigt aber, daß doch ganz erhebliche Unterschiede zwischen diesen zwei Vorgängen bestehen, besonders auch

in der Frage nach den material- und energieliefernden Vorgängen. Folgendes Schema faßt kurz die wesentlichsten Unterschiede und Übereinstimmungen zusammen:

Tabelle II.

A. Unterschiede zwischen Haarsilber- und Haarkupfer-Genese.

	Haarsilber	Haarkupfer
1. Chemische Grundreaktion	$Ag_2S \rightarrow 2\,Ag + S$ Schwefel wird abgegeben	$Cu_2S \rightarrow Cu + CuS$ Schwefel wird nicht abgegeben
2. Kristallstruktur	α-Ag_2S und Ag sind beide kubisch	α-Cu_2S ist kubisch, CuS ist bei norm. Temp. hexagonal (Schichtengitter); Hochtemperaturform?
3. Schwefelüberschuß	erforderlich, aber verdampfbar; setzt Leitfähigkeit herab	stets vorhanden, aber nicht verdampfend; setzt Leitfähigkeit herauf
4. Anwesenheit von dispersem Metall im Substrat	schließt Faserbildung aus	verhindert nach Hittorf Faserbildung nicht
5. Temperatur	300—500°	über 500°, Glühhitze usw.
6. Geschwindigkeit	relativ groß	etwa 30mal kleiner als bei Ag
7. Topochemische Besonderheiten	Reaktion beginnt in der Oberflächenschicht, führt aber zum Durchreagieren des ganzen Substrates, zum Schluß unter Sinterung (H. W. Kohlschütter)	Reaktion beginnt nicht nur in der Oberflächenschicht, sondern bleibt bis zu gewisser Tiefe dort lokalisiert (W. Hittorf); kein Durchreagieren; unvollständige Reaktion

B. Übereinstimmungen.

1. Elektrolytische Struktur, trotz überwiegend metallischer Leitfähigkeit	vorhanden	vorhanden
2. Beweglichkeit der Metallionen	sehr groß	sehr groß
3. Wirkung des Schwefelüberschusses auf die Kristallstruktur	ausgesprochen kristallisationsfördernd	wahrscheinlich ebenfalls

Im Gegensatz zu der üblichen gemeinsamen Betrachtung beider Vorgänge wollen wir die Genese des Haarkupfers besser selbständig zu deuten versuchen.

Die materialliefernde Reaktion ist ausgezeichnet durch eine „Disproportionierung" der Reaktionen der Cu^+-Ionen, die zum Teil zu Cu reduziert, zum andern Teil aber zu zweiwertigen Cu^{++} oxydiert werden, entsprechend:

$$1.\ Cu^+ + e = Cu$$
$$2.\ Cu^+ - e = Cu^{++}$$

Die gesamten vorhandenen Cu^+-Ionen setzen sich also um entsprechend

$$2\,Cu^+ \rightarrow 2\,Cu^{++} + 2\,e$$
$$\rightarrow Cu^{++} + (Cu^{++} + 2\,e)$$
$$\rightarrow Cu^{++} + Cu$$

Über das Verhältnis der zu Cu^{++} und Cu umgesetzten Cu^+-Ionenmengen läßt sich von vornherein nichts sagen. Wohl aber kann man hervorheben, daß der Vorgang 2., die Valenzänderung des Cu^+ unter Abgabe eines weiteren Elektrons, von der Oberfläche des Cu_2S her beginnen wird entsprechend dem Befund Hittorfs, gemäß der die Umwandlung ein ausgesprochener Oberflächenvorgang ist und niemals sich bis ins Innere des Substrates erstreckt. Es ist daher zu erwarten, daß gerade die in der Oberflächenschicht befindlichen Cu^+-Ionen vorzugsweise durch die Erhitzung zur Abgabe ihres zweiten Valenzelektrons gezwungen werden. Wie Hittorf (loc. cit. S. 11) hervorhebt, findet „die Zerlegung nur an der Oberfläche, nicht im Innern" des Substrates statt, und hört nach einiger Zeit auf, lange bevor das Substrat durchreagiert hat. In dieser Valenzänderung und der aus ihr folgenden Zurverfügungstellung weiterer Elektronen durch die in der Oberflächenschicht befindlichen Cu^+-Ionen erblickt der Verfasser nicht nur eine sehr wesentliche Besonderheit der Kupferhaar-Genese im Gegensatz zur Silberhaar-Genese, sondern auch den energieliefernden Vorgang entsprechend Hauptbedingung III.

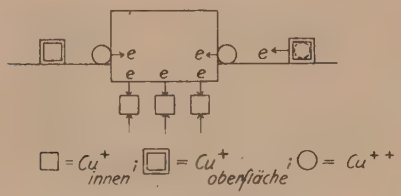


Fig. 7

Fig. 7 veranschaulicht wieder schematisch diesen besonders wichtigen energieliefernden Vorgang. Es werden nur die Cu+- und Cu++-Ionen veranschaulicht; die Schwefelionen werden, da sie keine die Reaktion kennzeichnende Rolle spielen, in der schematischen Darstellung weggelassen. Die große Beweglichkeit und der entsprechende osmotische Überdruck ist wie beim Ag_2S vorhanden; vgl. oben Tab. I. Bei Beginn der CuS-Bildung (und der Metallabscheidung) teilen sich nun die vorhandenen Cu+-Ionen in zwei Arten. Der größere Teil bleibt im Innern des Substrates und versucht analog wie im Falle Ag_2S sich an der metallischen Keimscheibe zu entladen bzw. hier die fehlenden Elektronen aufzunehmen. Ein anderer, kleinerer Teil befindet sich bereits in der Oberfläche des Substrates, in der die Reaktion $2\,Cu^+ \rightarrow Cu^{++} + Cu$ nicht nur beginnt, sondern in der sie sich nach Hittorf praktisch allein abspielt. Natürlich werden bei der vorhandenen Beweglichkeit auch diese Oberflächenionen, besonders bei Verarmung der Oberflächenschicht, aus dem Innern nachgeliefert werden können. In Fig. 7 sind diese zweierlei Arten von Cu+-Ionen, Innenionen und Oberflächenionen, durch verschiedene Zeichen markiert. Mit Nachdruck sei darauf hingewiesen, daß diese Aufteilung der vorhandenen Cu+-Ionen in zwei Arten nicht eine hypothetische Annahme darstellt, sondern der unmittelbare Ausdruck der experimentellen Erfahrung ist, da wirklich ein Teil der Cu+-Ionen in der Oberfläche zu Cu++-Ionen verwandelt, und ein anderer Teil wirklich unter Aufnahme eines Elektrons an der Keimscheibe zu Metall kondensiert wird.

Die für einen Energiestrom erforderliche Nachlieferung der Elektronen wird nun hier nicht vom sich verflüchtigenden S, sondern von den im starren Gitter bleibenden Oberflächen-Ionen bei ihrem Valenzwechsel zum zweiwertigen Cu++ geleistet. Findet der Valenzwechsel bei unmittelbarer Berührung eines Oberflächen-Ions mit der metallischen Keimscheibe statt, so steht das Elektron sofort für die Cu-Abscheidung an der Keimscheibe zur Verfügung. Werden an irgendeiner anderen Stelle in der Oberflächenschicht Valenzelektronen frei, so werden diese nicht nur durch Leitung oder Volmersche Bewegung allmählich ebenfalls an die Keimscheibe bzw. den wachsenden Faden gelangen, sondern sie werden von dieser, die sich bei Abgabe von Elektronen ja positiv auflader, „angesaugt" werden. Dazu ist zu berücksichtigen, daß das entstehende CuS nach Hittorf ein besonders guter Leiter ist. Daß diese Art von Nachlieferung der zur Entladung durch die Keimscheibe erforderlichen Elektronen erheblich langsamer verlaufen wird als im Falle des Silbers, bei dem die Verdampfung des Schwefels eine besondere Beschleunigung des Energiestromes bewirkt, ist einleuchtend. Entsprechend dieser langsamen Anlieferung von Elektronen an die Keimscheibe wächst auch das Haarkupfer etwa 30mal so langsam wie das Haarsilber. Ob der vom Cu_2S so hartnäckig zurückgehaltene Schwefelüberschuß so wie beim Ag_2S als Mineralisator wirkt, ist experimentell noch unbekannt. Da er im Falle des Cu_2S leitfähigkeitserhöhend wirkt, könnte er sich auch günstig für die Zuleitung der Elektronen zur Keimscheibe (wie zu den im Substrat befindlichen Cu-Teilchen) auswirken.

Der Wachstums-Vektor ist der gleiche wie bei der Haarsilber-Genese, nämlich das auf die Keimscheibe zentrierte Diffusionsgefälle der Cu+-Ionen. Der formative Physikochemismus (Starrheit des Lagergehäuses der Keimscheibe, Kontraktion der kubischen Gitterkonstante beim Übergang Cu_2S in Cu usw.) ist ebenfalls derselbe. Auch die Deutung der Spezifität der faserbildenden Verbindungen (Sulfide, Selenide, Telluride) erscheint auf gleicher Grundlage möglich.

Von besonderem Interesse ist der Befund von Hittorf, daß in dem abgekühlten CuS metallisches Kupfer auch im Innern des Substrats in Form von Blättchen gefunden wird. Wie oben erwähnt, besitzt CuS als Covellin ein deutliches Schichtengitter. Die blättchenförmige Abscheidung, desgleichen die erhebliche Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit beim Übergang $Cu_2S \rightarrow CuS$ stehen mit dem Auftreten dieser laminardispersen Feinstruktur in guter Übereinstimmung. Im übrigen ist die Kupferhaar-Genese noch keineswegs so eingehend untersucht wie die Silberhaar-Genese, so daß hier noch mehr experimentell zu beantwortende Fragen offen stehen als im letzteren Falle.

19. Schlußbemerkung. Der Verfasser ist nicht der Meinung, mit dem vorangehenden Versuch einer Gesamtanalyse der Haarsilber- und Haarkupfer-Genese alle Teilvorgänge schon auf Anhieb restlos geklärt zu haben. Hierzu ist dieser Versuch wohl nicht nur zu neuartig, sondern

hierzu fehlt auch noch die Beantwortung einer Fülle experimenteller Einzelfragen. Der Verfasser würde also nicht enttäuscht sein, wenn sich bei weiterer Untersuchung herausstellen sollte, daß der oder jener Teilvorgang dieser Fasergenesen anders gedeutet werden muß, als dies voranstehend geschehen ist. So würde er es z. B. begrüßen, wenn C. Wagner seine bisher nur sehr kurz angedeutete Theorie der Rolle der „ambipolaren" Wanderung von Ag^+-Ionen und Elektronen zu einer ähnlich ausführlichen Gesamtanalyse der Haarsilberbildung erweitern würde wie die voranstehende, um festzustellen, ob diese Vorstellungen vielleicht noch besser passen.

Wohl aber glaubt der Verfasser dargetan zu haben, daß zum Verständnis eines solchen morphogenetischen Vorganges nicht die Herausstellung eines einzigen Teilvorganges genügt, möge dies auch der material- oder energieliefernde Vorgang sein, sondern daß eine ganze Reihe koordinierter Vorgänge unterschieden, in Rechnung gezogen und analysiert werden muß, um die Erscheinung einigermaßen zu verstehen.

In der folgenden, bereits im Druck befindlichen Arbeit wird eine ähnliche Analyse der Genese anorganischer Hohlfasern ($Al(OH)_3$-Fasern, osmiotsche Fasern) versucht werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Genese faserförmiger Gebilde zunächst stereometrisch untersucht. Massivfasern entstehen durch translatorische Bewegung einer Keimscheibe, totale Hohlfasern durch translatorische Bewegung eines Keimringes, gekammerte Hohlfäden durch periodische Durchmesserveränderungen eines Keimringes usw.

2. Fasern können entstehen durch Kondensation, Difformation, Dissolution und partielle Dispersion, wie im einzelnen ausgeführt wird.

3. Fasern können vorzugsweise apikal wie basal wachsen, wobei das Längenwachstum in den Vordergrund gestellt wird.

4. Für das physikalisch-chemische Verständnis einer Fasergenese, im besonderen der wichtigen Kondensationsgenesen, ist die gleichzeitige Beantwortung folgender fünf Hauptfragen im Minimum erforderlich: I. Natur des materialliefernden Vorganges; II. Physikochemismus der Mobilisierung des Nährmaterials; III. Energieliefernde Vorgänge; IV. Natur der den gerichteten Transport des Nährmaterials bestimmenden Vektoren (Ernährungs- und Wachstums-Vektor); V. Formativer Physikochemismus, der den morphologischen Charakter der Faser, Form, Größe des Querschnitts usw. bestimmt, erhält oder verändert (formativer Apparat). Diese fünf Hauptbedingungen für ein näheres Verständnis einer Fasergenese werden näher besprochen. Die bisherigen Theorien z. B. der Haarsilbergenese stellen nur einzelne dieser Bedingungen heraus.

5. Als erstes Beispiel einer derartigen eingehenderen Analyse einer Fasergenese wird die Entstehung des Haarsilbers (und Haarkupfers) besprochen. Hierzu werden zunächst aus dem Schrifttum eine möglichst vollständige Phänomenologie dieser Erscheinungen zusammengestellt, sowie Vorgänge und Beziehungen zusammengetragen, die für die Beantwortung obiger fünf Hauptfragen von Bedeutung sein können.

6. Im Falle des Haarsilbers lassen sich diese Fragen folgendermaßen beantworten: I. Materialliefernder Vorgang ist die chemische Reaktion

$$Ag_2S \rightarrow 2\,Ag + S \text{ bzw. } 2\,Ag^+ + S^{--} = [2\,Ag^+ + 2\,e] + S.$$

II. Die erforderliche Mobilisierung des Nährmaterials wird gegeben durch die ungewöhnlich große Beweglichkeit der Silberionen (aus Diffusionsmessungen) im Ag_2S-Gitter bei 400—500°; es ergibt sich das Bild eines Ionendampfes von hohem Dampfdruck. III. Der Energiestrom, der für die Entladung und Kondensation der Ag-Ionen an der Unterseite der Keimscheibe erforderlich ist, wird geliefert einerseits durch den osmotischen Überdruck der Ag-Ionen gegenüber dem minimalen elektrolytischen Lösungsdruck der metallischen Keimscheibe, andererseits durch die Nachlieferung von Elektronen durch Entladung der S-Ionen beim Passieren der Oberfläche und Abgabe dieser Elektronen an die Keimscheibe bzw. an die wachsende Ag-Faser. IV. Der Wachstums-Vektor ist das zur Keimscheibe zentral ausgerichtete dreidimensionale Diffusionsfeld der Ag-Ionen. V. Der formative Apparat besteht in der metallischen Keimscheibe, die in der starren Oberflächenschicht des Ag_2S eingebettet ist, so daß peripheres Wachstum der Keimscheibe und damit Verdickung der Faser nur langsam (in den späteren Wachstumsstadien) möglich ist. Die Starrheit der Grenzschicht wird befördert durch den ausgesprochen kristallisationsfördernden Einfluß des für die Haarbildung notwendigen und aus dem Innern des Substrates verdampfenden Schwefelüberschusses. Die erforderliche Gleitung der basal wachsenden Faser, die sich jeweils nur auf Strecken von einigen Netzebenen zu erstrekken braucht, wird ermöglicht durch die Volumverkleinerung beim Übergang von Ag_2S in Ag bzw. in der Abnahme der (kubischen) Gitterkon-

stante von $a = 4{,}88$ auf 4,07 Å, wenn an der Keimscheibe Ag aus Ag_2S abgeschieden wird.

7. Eine größere Anzahl phänomenologischer Einzelheiten der Haarsilbergenese wird an Hand voranstehender Theorie diskutiert und verständlich gefunden, beispielsweise der Einfluß eines Temperaturgefälles (Ludwig-Soret-Phänomen), die Spezifität faserliefernder Silberverbindungen usw.

8. Die Grundbedingungen der Genese des Haarkupfers werden diskutiert; sie sind zwar im Prinzip die gleichen wie beim Haarsilber, doch ist der elektrochemische Grundvorgang ganz anderer Art. Es findet eine Disproportionierung der Cu^+-Ionen statt, von denen nur ein Teil zu Metall reduziert, der andere aber unter Abgabe eines weiteren Elektrons zu Cu^{++}-Ionen oxydiert wird. Die bei letzterem Valenzwechsel abgegebenen Elektronen werden an der Oberfläche des Substrats der Keimscheibe zugeführt bzw. von letzterer angesaugt und liefern die zur Entladung der Cu^+-Ionen erforderlichen Elektronen.

* * *

Den Herren Kollegen H. W. Kohlschütter und C. Wagner in Darmstadt, ganz besonders aber Friedrich Müller-Dresden, mit denen der Verfasser über diese Fragen korrespondiert hat, dankt er für manche wertvolle Auskunft.

Ende August 1942.

Aus dem Geologischen Institut der Universität Halle (Saale).

Die Adsorption der Phosphorsäure im Boden.

Von W. Laatsch (Halle a. d. S.). (Eingegangen am 21. Oktober 1942)

Einleitung.

Tonmineralien und Humusstoffe sind diejenigen kolloiden Anteile des Bodens, die der Bodenkundler gewöhnlich zu Modellversuchen über den Ionenumtausch heranzieht. Da sowohl die kristallisierten Tonmineralien wie auch sämtliche reinen Humussole im elektrischen Felde zur Anode wandern, sind sie allgemein als polar sorbierende Umtauschkörper für Kationen bekannt. Seit den grundlegenden Untersuchungen von van Bemmelen, Sven Odén und G. Wiegner nimmt die Erforschung des Kationenumtausches den breitesten Raum in der kolloidchemischen Forschungsarbeit der Bodenkunde ein.

Auf die Bedeutung der Anionensorption hat erst S. Mattson (1) in zahlreichen Arbeiten aufmerksam gemacht. Er konnte zeigen, daß sich unter den aktiven, ionenumtauschenden Bestandteilen des Bodens neben den kristallisierten Tonmineralien und reinen Humusstoffen auch organomineralische Gele wechselnder Zusammensetzung befinden, die durch den Zusammenschluß von Humusstoffen mit den Bausteinen der Tonmineralien, also mit Eisenoxyd und Tonerde entstehen. Die Kieselsäure kann die Humusstoffe in diesen Systemen ganz oder teilweise ersetzen. Solche aus sauren und basischen Bestandteilen zusammengesetzen Gele bzw. Sole besitzen amphotere Eigenschaften und können um so mehr Anionen aufnehmen, je saurer die Bodenlösung ist. An derartigen Modellen und an elektrodialysierten Kolloidfraktionen verschiedener Bodentypen konnte Mattson erstmalig die Adsorption der Phosphorsäure nachweisen. In Deutschland hat man diesen Untersuchungen zunächst wenig Beachtung geschenkt, weil die Agrikulturchemie das Verschwinden der Phosphorsäure aus der Bodenlösung seit jeher auf die Bildung schwerlöslicher Eisen- und Aluminiumphosphate im sauren Boden und auf Kalziumphosphatfällung im neutralen und alkalischen Boden zurückführt. Mattsons Untersuchungen waren für den Praktiker auch nicht beweiskräftig genug, da im Boden nicht elektrodialysierte Kolloide vorliegen, vielmehr die Konzentration der Ca-, Al- und Fe-Ionen diejenige des Phosphorsäureions in der Bodenlösung weit übertrifft.

Hinzu kommt, daß man seit Einführung der Röntgenuntersuchung zur Ermittlung der Tonmineralinterferenzen die spezifische Bedeutung oder gar das Vorhandensein organo-mineralischer Gele verneint oder unterschätzt. Daß man mit einer so oberflächlichen Beurteilung weit über das Ziel hinausschießt, lehrt jede gründliche Bodenuntersuchung, die sich nicht mit der Erfassung einer einzigen Komponente des sehr heterogenen Bodensystems begnügt.

So konnte Vageler (2) zeigen, daß organomineralische Gele wechselnder Zusammensetzung in vielen gealterten tropischen Böden die Sorptionskraft des Materials bedingen, und daß durch unvorsichtige Bewirtschaftung eine Strukturzer-

störung dieser labilen Gebilde erreicht werden kann, die den Kulturboden in kurzer Zeit in eine Wüste verwandelt. — In den durch Sauerhumusangriff entstandenen Podsolböden aller humiden Gebiete der Erde reichern sich organo-mineralische Gele mit amphoteren Eigenschaften in der Orterde und im Ortstein an (3). Aber auch in braunen Waldböden mit ruhiger Dynamik können nach Untersuchungen von W. Laatsch (4) neben kristallisierten Tonmineralien und Humusstoffen nichtkristallisierte mineralische und organo-mineralische Gele, die sich am Ionenumtausch beteiligen, entstehen.

Die Erscheinung der Anionensorption ist jedoch keineswegs an gemischte organo-mineralische Gele gebunden. Es soll in der vorliegenden Arbeit dargelegt werden, daß eine Festlegung von Phosphationen auch an den Grenzflächen elektronegativer, kristallisierter Tonmineralien eine ausschlaggebende Rolle für den Phosphorsäurehaushalt des Bodens spielen kann.

Würde die Phosphorsäure im Boden nicht durch Adsorption, sondern ausschließlich durch die Bildung schwerlöslicher Eisen-, Aluminium- und Kalziumsalze aus der Bodenlösung verschwinden, so wären die Beobachtungen von Rauterberg (5) und vor allem die Untersuchungen von L. Meyer (6) unerklärlich, nach denen die Festlegung der Düngerphosphorsäure mit dem Gehalt des Bodens an Tonmineralien gesetzmäßig ansteigt.

Der Mechanismus der Phosphationenfestlegung ist von größtem praktischen Interesse, da unsere Ackerfrüchte zur Zeit nur 25—30 Proz. der Phosphatdüngung auszunutzen vermögen und eine Einbringung dieses Kernnährstoffes in tiefere Bodenschichten auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt.

Bisherige Untersuchung.

In einer früheren Arbeit (7) wurde bereits gezeigt, daß reine Ammonium- und Kaliumtone, die keine austauschbaren Ca-, Al- oder Fe-Ionen besitzen, Phosphorsäure in beachtlichen Mengen adsorbieren. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß auch beim Schütteln von Kalziumton mit Kaliumphosphat eine Festlegung der Phosphorsäure an den Grenzflächen der Tonmineralien eintritt, und daß nicht etwa schwerlösliches Kalziumphosphat (Hydroxylapatit und Dikalziumphosphat) als körniger Niederschlag neben den Tonteilchen ausfällt. Als Stütze für diese Annahme mußte die Löslichkeit der im Kalziumtonsystem festgelegten Phosphorsäure in verschiedenen Elektrolytlösungen angesehen werden. Der Grad der Auflösbarkeit entsprach demjenigen von adsorbierter Phosphorsäure an Ammonium- bzw. Kaliumtonen, dagegen nicht dem Inlösunggehen eines mit Dikalziumphosphat verunreinigten Hydroxylapatits[1]).

Neue Untersuchungsergebnisse.

a) Festlegung der Phosphorsäure an Kalzium-Permutit.

Es ist leider nicht möglich, die Frage einer etwaigen Niederschlagsbildung von Kalziumphosphat beim Zusammentreffen von Kalziumton und Alkaliphosphat durch direkte Beobachtung zu entscheiden, weil man schon vor der Phosphatzugabe eine undurchsichtige trübe Suspension vor sich hat. Wohl läßt sich aber ein solches Experiment zur Klärung heranziehen, wenn nicht mit einer Tonsuspension, sondern mit einem sehr grobkörnigen Sorptionsträger — etwa dem Permutit— gearbeitet wird.

Nach den bisherigen Vorstellungen der Agrikulturchemie sollte beim Schütteln von Kalziumpermutit mit Kaliumphosphat durch Kationenumtausch ein Kalziumphosphatniederschlag entstehen, der in der zunächst völlig klaren Permutitaufschwemmung auch sichtbar werden müßte.

Zur Prüfung wurden in einer Anzahl Jenaer Flaschen je 5 g Kalziumperumtit mit 75 ccm neutraler Kaliumphosphatlösung (p_H 7,0) geschüttelt. Die Flaschen enthielten steigende Phosphatkonzentrationen von 0,21 bis 1,14 mval PO_4/75 ccm. Nach 8stündiger Schütteldauer und auch nach anschließendem 14tägigem Stehenlassen konnte keine Spur einer Trübung, also kein Kalziumphosphatniederschlag beobachtet werden. Die Lösung blieb völlig klar.

Wie man aus Fig. 1 ersieht, wurden aber erhebliche Phosphorsäuremengen der Lösung entzogen. Sie können nur an den Grenzflächen des Permutits festgelegt sein. Die Kurve der festgelegten PO_4-Anteile sieht jedoch einer echten Sorptionskurve sehr unähnlich. Wahrscheinlich sind an der Grenzfläche des Permutits Kalziumphosphate wechselnder Zusammensetzung entstanden. Außerdem muß nach Untersuchungen

[1]) Nach dem von Rathje (8) angegebenen Löslichkeitsprodukt des Hydroxylapatits war das vom Verfasser a. a. O. verwandte Apatitpräparat noch mit Dikalziumphosphat verunreinigt. Eine Mischung beider Salze müßte der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit des Hydroxylapatits wegen auch beim Schütteln von Kalziumton mit Kaliumphosphat erwartet werden, falls keine Sorption eintritt, obschon der Apatit im Laufe längerer Zeiträume das einzige im Gleichgewicht mit Wasser beständige Kalziumphosphat ist.

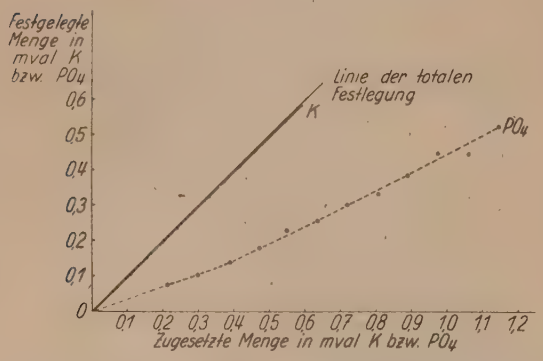


Fig. 1. Festlegung von Kali und Phosphorsäure an 5 g Ca-Permutit aus einer neutralen Kaliumphosphatlösung.

von Berl und Schmittner (9) eine Bindung der Phosphorsäure durch das Aluminium des Permutits erwartet werden. Permutit ist ja im Gegensatz zu den kristallisierten Tonmineralien sehr stark der Hydrolyse unterworfen.

Das Kalium wurde in allen untersuchten Stufen nahezu vollständig sorbiert. Es muß beim Eintausch in die Permutitgrenzfläche eine äquivalente Kalziumionenmenge verdrängt haben, die zum Teil an Phosphat gebunden am Permutit sitzt und zum Teil in die Lösung gewandert ist. Draußen in der Lösung nimmt die Phosphat-Gleichgewichtskonzentration der höchsten Stufen beträchtliche Ausmaße an, so daß man hier das Überwiegen von Kalziummonophosphat anzunehmen hat; denn für die basischeren Phosphate wäre das Löslichkeitsprodukt schon überschritten.

b) Festlegung der Phosphorsäure am Kalzium- und Ammonium-Montmorillonit.

Das am Permutit gewonnene Ergebnis kann im einzelnen nicht auf die Verhältnisse des Bodens übertragen werden, weil die mineralischen Sorptionsträger der Bodensubstanz im wesentlichen Tonmineralien mit Schichtgitterbau sind, die sich dem hydrolytischen Angriff gegenüber wesentlich stabiler als der Permutit verhalten. Es wurde deshalb im folgenden mit Montmorillonit[2]) gearbeitet, der ein wesentlicher Bestandteil vieler Böden ist. Während im Permutitversuch mit verhältnismäßig sehr hohen PO_4-Konzentrationen gearbeitet wurde, um eine etwaige Kalziumphosphatfällung beobachten zu können, liegen die Anfangs-PO_4-Konzentrationen in allen folgenden Versuchen so niedrig (0,02—0,13 mval PO_4/75 ccm), daß sie den Gehalt natürlicher Bodenlösungen an PO_4 nicht allzu sehr übertreffen. Nach M. v. Wrangell und W. Haase (10) enthalten Bodenpreßsäfte 0,02—2,0 mg P_2O_5/1, d. s. 0,000063—0,0063 mval PO_4/75 ccm.

Die Schütteldauer betrug stets 8 Stunden. Nach einer Sedimentationszeit von 8 Tagen wurde die überstehende Lösung zentrifugiert und durch Bakterienfilter filtriert. Im klaren Filtrat ist die Phosphorsäure nach der Molybdänblaumethode von Scheel mit einem lichtelektrischen Kolorimeter und das Kalium flammenphotometrisch bestimmt worden.

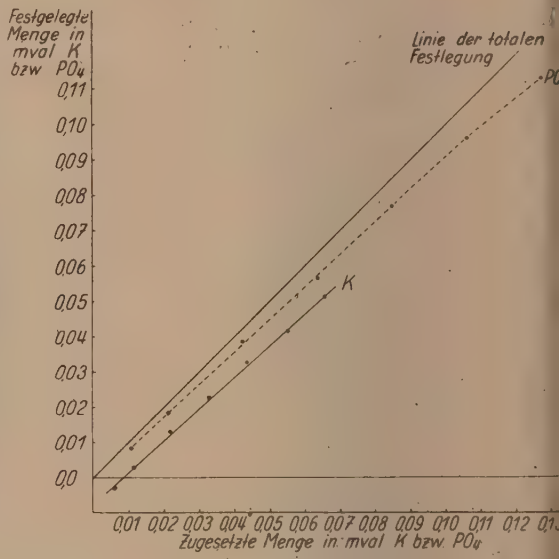


Fig. 2. Festlegung von Kali und Phosphorsäure an 5 g Ca-Montmorillonit aus einer neutralen Kaliumphosphatlösung.

Beim Betrachten der Fig. 2 fällt besonders die Parallelität zwischen der PO_4-Geraden und der K-Geraden auf. Da die Aufnahmefähigkeit des Tones für beide Ionen wesentlich größer als die zugeführten Mengen ist, steigt die Festlegung proportional mit der Konzentration mit gleichem Proportionalitätsfaktor für beide Ionen an. Diese Parallelität wäre nicht verständlich, wenn man das Verschwinden der Phosphorsäure aus der Lösung als einfache Kalziumphosphatfällung ohne Beteiligung der Grenzflächen deutet, denn dann würde das Verhältnis zwischen K- und PO_4-Festlegung mit steigender Konzentration der Ausgangslösung annähernd konstant bleiben. Aus Fig. 2 und der folgenden Tabelle geht jedoch hervor, daß bei sehr niedrigen Ausgangskonzen-

[2]) Kalziummontmorillonit aus Moosburg. Das Material wurde von der Süd-Chemie, München, liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

trationen nur PO_4 adsorbiert wird. Die K-Festlegung ist infolge des Wasserbedarfs der austauschbaren Kationen sogar negativ. Bei steigender Konzentration wird das K:PO_4-Festlegungsverhältnis immer enger und erreicht auf der letzten Stufe mit 1:2,19 fast das Verhältnis der angewandten Ausgangslösung (1:1,97).

Tabelle I. Festlegung von Kalium und Phosphorsäure am Kalziummontmorillonit.

K in mval		PO_4 in mval		Verhältnis der festgelegten Mengen K:PO_4 in mval
zugegeben in 75 ccm	festgelegt aus 75 ccm	zugegeben in 75 ccm	festgelegt aus 75 ccm	
0,0054	—0,0030	0,0106	0,0081	—
0,0109	+0,0024	0,0211	0,0184	1:7,57
0,0218	+0,0112	0,0423	0,0384	1:3,42
0,0327	+0,0223	0,0634	0,0565	1:2,54
0,0436	+0,0322	0,0846	0,0768	1:2,37
0,0545	+0,0415	0,1057	0,0955	1:2,30
0,0654	+0,0513	0,1269	0,1126	1:2,19

Nach dem oben angegebenen PO_4-Gehalt von Bodenpreßsäften liegt die Anfangskonzentration auf der niedrigsten Konzentrationsstufe der Fig. 2 immer noch über dem PO_4-Gehalt reichster Kompostböden (= 0,0063 mval PO_4/75 ccm). Mithin muß angenommen werden, daß in unseren fruchtbaren, nicht versauerten Böden, in denen an der Grenzfläche der Tonmineralien die Kalziumionen vorherrschen, vom gelösten Phosphat im wesentlichen nur das Anion adsorbiert wird.

Diese Sorption ist jedoch keineswegs an die Gegenwart austauschbarer Ca-, Fe- oder Al-Ionen gebunden, mit denen das PO_4- bzw. HPO_4- oder H_2PO_4-Ion schwerlösliche Verbindungen bilden könnte; denn aus Fig. 3 geht hervor, daß auch ein reiner Ammoniummontmorillonit[3]) wesentliche PO_4-Mengen aufnimmt.

Wahrscheinlich werden die Phosphationen vom austauschbaren Kationenschwarm polarisiert und damit an die Grenzfläche des Tonminerals gezogen. Es ist denkbar, daß auch positive Restvalenzen (nichtaustauschbare Al-Ionen) in den Randzonen des Kristallgitters PO_4-Ionen binden.

Besonders bezeichnend für die Sorption der Phosphorsäure an der Grenzfläche der Tonmine-

[3]) Der Ammoniummontmorillonit wurde aus Kalziummontmorillonit durch wiederholtes Schütteln und Auswaschen mit neutraler, normaler NH_4Cl-Lösung bis zum Verschwinden der Kalziumionenreaktion gewonnen. (Reagens: Dioxy-weinsäureosazon-natrium.) Anschließend wurde der Ton bis zur negativen Chlorreaktion dialysiert.

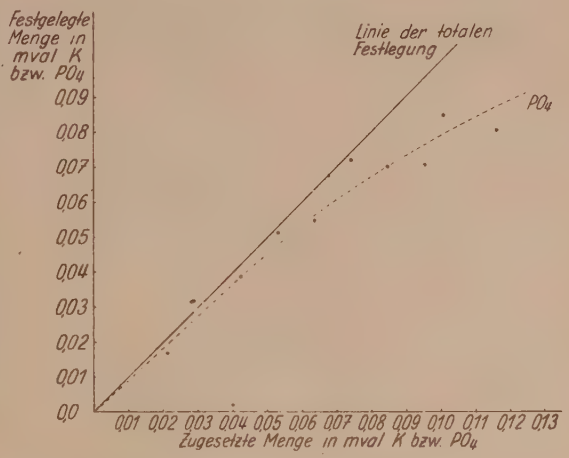


Fig. 3. Festlegung von Kali und Phosphorsäure an 5 g NH_4-Montmorillonit aus einer neutralen Kaliumphosphatlösung.

ralien ist ihre leichte Verdrängbarkeit durch neutrale Bikarbonatlösung, während Chloridlösungen die Festlegung begünstigen [W. Laatsch (7) und W. v. Nitzsch und W. Czeratzki (11)].

Mit unseren a. a. O. im Laboratoriumsversuch gemachten Beobachtungen deckt sich auch eine Erfahrung der Landwirte und Agrikulturchemiker über die Abhängigkeit der PO_4-Festlegung vom Phosphorsäuregehalt des Bodens. Je mehr ein Boden an Phosphorsäure verarmt ist, um so weniger vermögen die Kulturpflanzen die zugeführte Phosphorsäuredüngung auszunutzen. Der Boden ist für PO_4-Düngung zunächst inaktiv geworden, weil er die ersten Düngergaben besonders fest bindet. Genau die gleiche Beobachtung kann man an reinen Tonmineralien machen. Je mehr PO_4 an ihren Grenzflächen festgelegt wurde, um so größer ist die prozentuale Ausbeute beim Ausschütteln mit einer neutralen Alkali-Bikarbonatlösung. Eventuell läßt sich diese Erscheinung so deuten, daß die ersten PO_4-Anteile von positiven Restvalenzen des Tonmineralgitters (nicht austauschbare Al- und Fe-Ionen) sehr fest gebunden und nach ihrer Absättigung weitere gelöste Phosphatanteile verhältnismäßig locker durch Polarisation und Kalziumphosphatbildung im austauschbaren Kationschwarm sorbiert werden.

c) Adsorption der Phosphorsäure durch Ton-Humuskomplexe.

Will man die Phosphorsäure vor zu energischer Festlegung durch die Tonmineralien schützen, so muß man die Tonmineraloberflächen mit

großen negativen Ionen absättigen. Das Anion der Huminsäure spielt dabei praktisch die ausschlaggebende Rolle. Fig 4 gibt einen mit

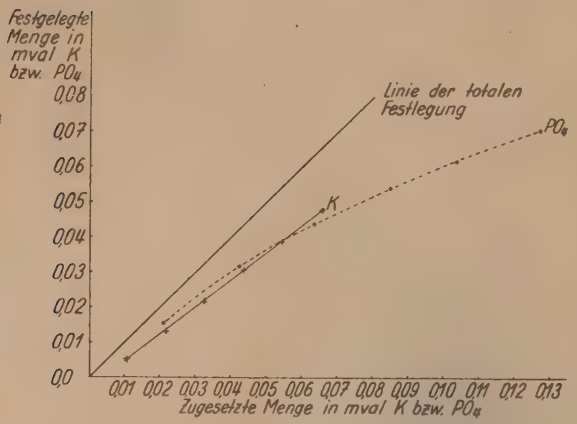


Fig. 4. Festlegung von Kali und Phosphorsäure an Ca-Montmorillonit-Humussäure-Komplex 1 B aus einer neutralen Kaliumphosphatlösung. 5 g Montmorillonit, 0,86 Proz. Humus.

Humussäure durchgeführten Abschirmungsversuch wieder.

1 g Humussäure-Merck wurde mit n/10 KOH bis p_H 7,0 neutralisiert und mit 100 g Kalziummontmorillonit verrührt. Um eine energische Ton-Humuskoppelung im Sinne von L. Meyer (13) zu erzielen, ist das Gemisch mehrfach mit einer n/1 $CaCl_2$-Lösung behandelt und schließlich bis zum Verschwinden der Cl- und K-Reaktion dialysiert worden. Die Trocknung erfolgte bei 35° C.

Von diesem Material, das 0,86 Proz. Humus enthielt, wurden in Anlehnung an den Versuch der Fig. 2 Proben abgewogen, die je 5 g Montmorillonittrockensubstanz entsprachen. Der in Fig. 4 wiedergegebene Phosphorsäure-Festlegungsversuch ist mit diesen Proben in gleicher Weise und in gleicher Konzentration wie die Versuche der Fig. 2 und 3 durchgeführt worden.

Vergleicht man die Figuren 2 und 4 miteinander, so springt die Abnahme der PO_4-Adsorption am Ton-Humus-Komplex gegenüber dem reinen Kalziumton sofort ins Auge. Die Festlegung kann am Ton-Humus-Komplex nicht mehr durch eine gerade Linie, sondern durch einen Hyperbelast beschrieben werden. Bei weiterem Anstieg der PO_4-Konzentration über das Versuchsintervall hinaus würde bald die Sättigung des Kolloids mit PO_4 und damit ein asymptotischer Verlauf der Festlegungskurve zu beobachten sein.

Auch dieser Versuch spricht für eine Beteiligung der Grenzflächen an der Phosphationenbindung; denn der Ton-Humus-Komplex der Fig. 4 enthält mindestens ebenso viele austauschbare Kalziumionen wie der Kalziummontmorillonit in Fig. 2. Durch die Kopplung von Ton- und Humussäuren ist die Dissoziation des Kationenschwarmes aber offenbar so stark zurückgedrängt, daß von ihm schwächere polarisierende Kräfte als vom reinen Kalziummontmorillonit ausgehen. Außerdem sind die randlichen positiven Restvalenzen des Mineralgitters wahrscheinlich durch Humussäure abgesättigt. Sie stehen daher nicht mehr für PO_4-Bindung zur Verfügung.

Der Versuch der Fig. 4 stützt gleichzeitig die Anschauung von L. Meyer (12) über das Vorhandensein von Ton-Humuskopplungen im Boden. Würde die zugegebene und mit Kalziumionen abgesättigte Huminsäure die Tonmineralgrenzflächen in keiner Weise beeinflussen, so müßte der Ton genau soviel PO_4 wie im Versuch der Fig. 2 binden.

Für die Landwirtschaft ist das Ergebnis der Versuche 2 und 4 von erheblicher Bedeutung, da es im übersichtlichen Modellversuch die Wirksamkeit der Humussäuren im Phosphorsäurehaushalt des Bodens erläutert. Humushüllen können die Tonmineralgrenzflächen so abschirmen, daß die Phosphorsäurefestlegung herabgesetzt und den Kulturpflanzen damit ein größerer Anteil der Phosphorsäuredüngung zur Verfügung gestellt wird. Vorschläge von Kertscher (13), die Beweglichkeit der Phosphorsäure im Boden durch Kompostierung zu fördern, stützen sich auf die gleiche Beobachtung.

d) Bedeutung der Sesquioxyde für die Phosphorsäurefestlegung.

In diesem Zusammenhange interessiert besonders eine Arbeit von Hudig (14) über technische Gewinnung stickstoffreicher, hochstabiler Huminsäuren aus Hochmoortorf. Durch Zusatz von etwas Aluminiumsalz zu seinen ammonisierten Humuspräparaten erreicht Hudig eine besonders energische Ton-Humuskopplung. Bei der Festlegung von Humus und Phosphorsäure an den Grenzflächen der Tonmineralien hat man auf Grund dieser Ergebnisse und Arbeiten von Tjulin (15) an russischer Schwarzerde stets mit der Beteiligung von Aluminium und Eisen zu rechnen. Diese Metalle brauchen durchaus nicht wie in stark saurem Boden als freie, dreiwertige Ionen wirksam zu sein, sondern sie können an Humus gebunden als ionisierte Humus-Eisen-

bzw. Humus-Aluminium-Kolloide im Sinne Mattsons an der Humus- bzw. Phosphatkopplung teilnehmen.

Eine derartige Beteiligung der Sesquioxyde dürfte auch im Versuch der Fig. 5 eine Rolle

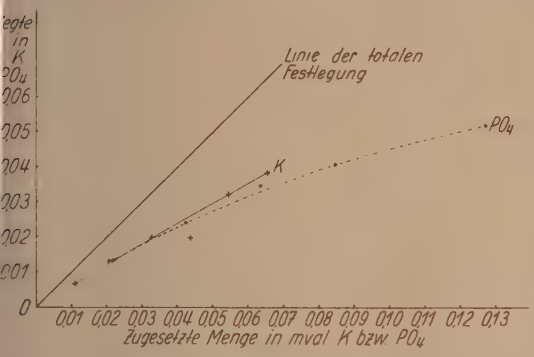


Fig. 5. Festlegung von Kali und Phosphorsäure an 5 g NH_4-Schwarzerde aus einer neutralen Kaliumphosphatlösung.

spielen. Mitteldeutsche Schwarzerde von Halle an der Saale wurde mit einer neutralen, n/1-Ammoniumbikarbonatlösung (p_H 7) so lange geschüttelt und ausgewaschen, bis weder Kalzium- noch PO_4-Ionen im Filtrat nachweisbar waren. Beim anschließenden Dialysieren gingen infolge der innigen, auch über die Sesquioxyde geführten Bindungen des Humus ans Mineral nur wenig Humusstoffe in Lösung. Aus Fig. 5 geht hervor, daß die so gewonnene kalziumfreie Ammoniumschwarzerde bei neutraler Reaktion beachtliche Mengen Phosphorsäure festlegt. Sicherlich sind die Sesquioxyde an der Adsorption beteiligt. Der größte Teil der festgelegten Phosphorsäure kann auch hier mit einer neutralen n/10-Alkalibikarbonatlösung leicht wieder in Lösung gebracht werden.

* * *

Es muß angenommen werden, daß im Boden neben der beschriebenen Phosphatfestlegung durch Kolloide auch reine Ionenumsetzungen in der Bodenlösung ablaufen, die zu Hydroxylfluorapatit - Sesquioxydphosphat - Gleichgewichten führen, wie sie Rathje (8) kürzlich beschrieben hat. Aus früheren Untersuchungen des Verfassers (7) scheint mir jedoch hervorzugehen, daß die kolloiden Grenzflächen PO_4-Ionen der Lösung entziehen, bevor das Löslichkeitsprodukt für den Apatit oder für ein Sesquioxydphosphat erreicht ist, bzw. daß sich diese schwerlöslichen Phosphate äußerst feinkörnig unmittelbar an und unter Einwirkung der Grenzflächen bilden.

Zusammenfassung.

Beim Schütteln von Ca-Permutit mit Alkaliphosphatlösung wird das PO_4-Ion weitgehend an den Permutitgrenzflächen festgelegt. Auch wenn es sich um Phosphatkonzentrationen handelt, die weit über denjenigen der Bodenlösung liegen, entsteht keine Kalziumphosphatfällung in der Lösung.

Ca-Montmorillonit sorbiert ebenso wie reiner K- bzw. NH_4-Montmorillonit erhebliche PO_4-Mengen aus Alkaliphosphatlösungen. Im Konzentrationsbereich, der dem Gehalt der Bodenlösung an PO_4 entspricht, nimmt das Tonmineral nur das PO_4-Ion, dagegen nicht das begleitende Alkali-Ion auf. Wendet man höhere Salzkonzentrationen an, so steigt die Adsorption proportional mit der Konzentration mit gleichem Konzentrationsfaktor für beide Ionen an.

Die Aufnahmefähigkeit des Ca-Tones für Phosphorsäure nimmt stark ab, wenn der Ton mit Huminsäure gekoppelt wird. Aus den mit Ton—Humus-Komplexen angestellten Versuchen geht die Bedeutung der Kolloidgrenzflächen für die Festlegung der Phosphorsäure im Boden hervor. Gleichzeitig beweisen die Versuche das Zustandekommen von Ton—Humus-Adsorptionsverbindungen.

Die von der landwirtschaftlichen Praxis erstrebte größere Beweglichkeit der Phosphorsäure in der Bodenlösung dürfte vor allem durch verbesserte Humuswirtschaft erreichbar sein.

* * *

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich für die Unterstützung dieser Untersuchung auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Schrifttum.

1. S. Mattson, Soil Sci., Baltimore **32**, 343 (1931); The Annals of the agricultural College of Sweden **6**, 109 (1938).
2. P. Vageler, Tropische und subtropische Bodenkunde, 2. Auflage (Berlin 19 8).
3. W. Laatsch, Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden (Dresden 1938).
4. W. Laatsch, Z. Naturwiss. **95**, 17 (1941).
5. E. Rauterberg, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A **10**, 302 (1931).
6. L. Meyer und U. v. Rennenkampff, Phosphorsäure **1934**, 24.
7. W. Laatsch, Bodenk. u. Pflanzenernähr. **23**, 17 (1941).

8. W. Rathje, Bodenk. u. Pflanzenernähr. **28**, 129 (1942).
9. E. Berl und Ph. Schmittner, Angew. Chem. **1929**, 351.
10. M. v. Wrangell und W. Haase, Landwirtsch. Jb. **63**, 707 (1926).
11. W. v. Nitzsch und W. Czeratski, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **18**, 1 (1940) und W. Laatsch, Nr. 7.
12. L. Meyer, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. B **39**, 211 (1935); Z. Forschungsdienst **11**, 344 (1941).
13. F. Kertscher, Fortschr. landw. chem. Forschg **1941**, Sonderheft Z. Forschungsdienst **17**, 109.
14. J. Hudig und S. v. Reesema, Landbouwkundig Tijdschrift **52**, 371, 529, 577 (1940).
15. A. Th. Tjulin, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **21/22**, 544 (1940).

Aus der Chemischen Abteilung der Staatlichen Forschungsanstalten Insel Riems bei Greifswald (Präsident: Prof. Dr. O. Waldmann).

Über den Zusammenhang zwischen Sekundärstruktur eines Aluminiumhydroxyds und Immunisierungsvermögen eines daran adsorbierten Antigens.

Von Karl Otto Hobohm und Gottfried Pyl.

(Eingegangen am 9. Oktober 1942)

In der medizinischen Praxis finden seit einigen Jahren zur Immunisierung gegen verschiedene Krankheiten sogenannte Adsorptimpfstoffe Verwendung. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß der wirksame Stoff, sei es Toxin oder Krankheitserreger, in aktiver oder abgeschwächter Form in adsorbiertem Zustand zur Injektion gelangt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Impfstoffe in dieser Form eine verstärkte immunisierende Wirkung ausüben, und es sind sogar Fälle bekannt, in denen lediglich adsorbiertes Antigen das geimpfte Individuum gegen eine nachfolgende Infektion zu schützen vermag. Auch bei der Bekämpfung der Maul- und Klauenseuche der Rinder findet ein derartiger Impfstoff Verwendung, der im wesentlichen aus dem durch Formalin abgeschwächten Ansteckungsstoff, dem Virus, besteht, das an Aluminiumhydroxyd adsorbiert ist (1). Das Adsorpt besitzt keine krankmachende Wirkung, erzeugt aber eine solide Immunität, und zwar wahrscheinlich dadurch, daß es im Körper des zu schützenden Tieres ein Depot bildet, von dem aus das Antigen den Körper zur Bildung von Antikörpern anregt. Von diesem Impfstoff bzw. von dem dabei verwendetenAluminiumhydroxyd ist im folgenden die Rede.

Das Aluminiumhydroxyd wurde in der weiter unten beschriebenen Form von Schmidt (2) bei der Adsorption von Toxinen, Antitoxinen und Maul- und Klauenseuchevirus benutzt; es ist chemisch bisher noch nicht näher identifiziert worden. Es wird nach der Willstätterschen Vorschrift für Orthoaluminiumhydroxyd-α (3) gewonnen, dann aber im Autoklaven auf 120° C erhitzt. Diese Behandlung bewirkt, daß die bei Zimmertemperatur nur langsam verlaufende Alterung momentan vonstatten geht, so daß man ein Präparat von konstanten Eigenschaften zur Verfügung hat. Infolge des hohen Wassergehaltes des Hydroxyds sedimentiert seine Suspension äußerst langsam, wodurch beim Impfakt eine homogene Verteilung des Adsorptes bis zu einem gewissen Grade gewährleistet ist[1]).

Beobachtungen in Laboratorien und Praxis ergaben, daß der Impfstoff bei Temperaturen unter dem Nullpunkt eine Schädigung erleidet, eine Tatsache, die bei der Impfung im Winter von wesentlicher praktischer Bedeutung sein kann. Wie wir an anderer Stelle (4) berichteten, tritt diese Schädigung jedoch erst auf, falls es mit fortschreitendem Gefrieren zu einer Entquellung des Gels kommt. Parallel mit den beobachtbaren Entquellungserscheinungen geht die Herabsetzung des Immunisierungsvermögens, so daß man aus den physikalisch-chemischen Veränderungen des Aluminiumhydroxydadsorptes auf eine Frostschädigung der Vakzine schließen kann. Diese Zusammenhänge müssen hier erwähnt werden, um die sich darauf aufbauenden kolloidchemischen und röntgenkristallographischen Untersuchungen zu begründen. Da nämlich der Mechanismus der Wirkung des Adsorptimpfstoffes bisher unbekannt ist, hofften wir zur Klärung der Frage dadurch beitragen zu können, daß wir prüften, ob die makroskopisch sichtbar veränderten und immunisatorisch unwirksam gewordenen Adsorpte Veränderungen in der primären Struktur aufwiesen.

Bei Untersuchungen über das Gefrieren anorganischer Hydrogele liegt eine Arbeit von

[1]) Der durchschnittliche Bedarf des technischen Produkts beträgt jährlich etwa 60000 Liter (Al_2O_3-Gehalt etwa 2 Proz.).

16-13-102-1

Hepburn (5) vor, der auch Aluminiumhydroxyd, das er durch Fällen von Kalium-Aluminiumsulfat mit Ammoniak erhalten hat, in einer Kältemischung gefror. Er fand, daß die Entquellung der von ihm untersuchten Hydrogele, die durch Bestimmung des Gesamtwassergehaltes ermittelt wurde, von der Dauer des Gefrierens abhängt. Andere Untersuchungen, die besonders auch den Vergleich der einzelnen Gele des Orthoaluminiumhydroxyds beim Gefrieren betreffen, stellten Kohlschütter und Mitarbeiter (8) an. Ihre Beobachtungen über das unterschiedliche Verhalten elektrolythaltiger und elektrolytfreier Gele beim Gefrieren stellten auch wir fest (siehe unten). Auch wir konnten beobachten, daß die fortschreitende Entquellung des Aluminiumhydroxyds eine Funktion der Temperatur und der davon abhängigen Gefriergeschwindigkeit ist. Wenn der Impfstoff bei —0,2° C (meist erst nach Unterkühlung) zu gefrieren beginnt, scheidet sich zunächst überwiegend reines Eis aus. Infolge der Anreicherung mit den im Impfstoff enthaltenen Elektrolyten (Puffer) sinkt der Gefrierpunkt der Restlösung, bis das Quellungswasser des Aluminium-Gels zu erstarren beginnt. Bei weiterer Frosteinwirkung schreitet die Entquellung des Aluminium-Gels fort, und es gelingt durch Auftauenlassen verschiedene Stufen der Entquellung zu fassen. Man erhält auf diese Weise partiell und total gefrorene Adsorpte, die durch das Verhalten bei der Sedimentation, das Adsorptionsvermögen gegenüber Farbstoffen, den Gesamtwassergehalt und das mikroskopische Bild unterschieden werden können. Es treten nämlich je nach der Temperatur und Gefriergeschwindigkeit beim Gefrieren Aggregationen (Klumpenbildungen) auf, die mit einer Oberflächenverkleinerung des Gels verbunden sind. Wir prüften nun, ob diese im physikalischen und kolloidchemischen Verhalten verschiedenen Aluminiumhydroxyd-Adsorpte auch im röntgenkristallographischen Bild Unterschiede aufwiesen[2]). Unser Aluminiumhydroxyd-Präparat besaß vor der künstlichen Alterung durch das Erhitzen einen Wassergehalt von etwa 52 Proz., hatte also die Zusammensetzung der Ortho-Präparate und war in Säuren und Laugen entsprechend den Willstätterschen Angaben löslich. Bei der röntgenkristallographischen Untersuchung war kein Diagramm nachweisbar. Nach dem Erhitzen bei 120° C, das den Austritt von etwa 1 Molekül Wasser bewirkt, ergab sich das Diagramm des Böhmits (γ—$Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$). Es entsteht also dabei aus dem Ortho-Aluminiumhydroxyd eine uns bisher unbekannte Modifikation des Aluminiumhydroxyds mit einer annähernden Bruttoformel $Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$, die durch weiteres Erhitzen nicht mehr verändert wird und ihren Eigenschaften nach am ehesten Beziehungen zu den Willstätterschen Polyhydroxyden aufweist. Diese Bruttoformel dürfte insofern mehr zufällig sein, als gerade durch diese Art der Behandlung des Ortho-Hydroxyds immer ein Produkt mit einer Bruttoformel entsteht, die eine einheitliche Verbindung vortäuscht. Aus Bestimmungen der Lösbarkeit unseres Präparates in Säuren und Laugen glauben wir annehmen zu dürfen, daß hier ein Gemisch verschieden lösbarer Modifikationen vorliegt. Jedenfalls scheint unser Präparat nicht identisch zu sein mit anderen Präparaten der gleichen Bruttoformel, die bereits anderweitig beschrieben wurden [vgl. Kraut und Humme (6), sowie Fricke (7)]. Die Identität oder Ähnlichkeit mit dem von Kraut und Humme beschriebenen Dialuminiumhydroxyd dürfte vor allem deshalb nicht möglich sein, weil wir Umwandlungen zu Bayerit bei unserem Präparat auch nach jahrelanger Alterung nie beobachten konnten.

Unser erhitztes Präparat ist, wie erwähnt, in Säuren und Laugen noch schlechter löslich als die α-, β- und γ-Präparate. Erwähnt sei, daß bei der technischen Darstellung des Präparates infolge der beim Abbremsen entstehenden Erhitzung der beim Auswaschen des frisch gefällten Aluminiumhydroxyds benutzten großen Zentrifugentrommel schon teilweise Wasserabspaltungen auftreten, so daß dabei Präparate mit etwas mehr als 2 Mol. H_2O/Al_2O_3 entstehen, die aber beim Erhitzen auf 120° C ebenfalls die Bruttoformel $Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ ergeben. Die gefroren gewesenen Gele zeigten wiederum sämtlich das Diagramm des Böhmits. Ihre Verschiedenheit untereinander und gegenüber dem ungefrorenen Präparat mußte also lediglich auf kolloidchemisch zu erfassenden Veränderungen der Sekundärstruktur beruhen, die wir durch Bestimmung des Gesamtwassergehaltes und des „Konstitutionswassers" festzustellen versuchten. Der Gesamtwassergehalt der noch feuchten Gele wurde wie bei Hepburn nach dem Auswaschen bestimmt. Dabei ergab sich, daß das unveränderte Aluminiumhydroxyd 7,3 Teile Gesamtwasser be-

[2]) Für die Herstellung der zahlreichen Debye-Scherrer-Photogramme und die Deutung der 5—7 sehr lichtschwachen und stark verbreiterten Interferenzstreifen als lagen- und intensitätsgleich mit den stärksten Böhmit- (Bauxit-) Linien möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. R. Groß-Greifswald unseren herzlichen Dank aussprechen.

zogen auf 1 Teil Aluminiumhydroxyd enthielt. Durch genügend langes Gefrieren bei —8° C fiel der Wassergehalt auf 3,3 Teile. Dies stellt den konstanten Endwert dar, denn auch beim Gefrieren bei —80° C tritt kein weiterer Wasserverlust ein. Andere Proben der einzelnen Präparate wurden bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über P_2O_5 getrocknet und wiederum der Glühverlust bestimmt, der bei sämtlichen Proben fast der gleiche war. Diese genannte Trocknungsmethode führte fast zu den gleichen Werten wie das Willstättersche Azetonverfahren (3). Aus dem Glühverlust errechnet sich der Wassergehalt sämtlicher Präparate auf 35—36 Proz. H_2O, bezogen auf Al_2O_3. Das entspricht etwa 2 Mol. H_2O/Al_2O_3. Beobachtungen über ähnliche Wasserabspaltungen bei Ortho-Aluminiumhydroxyd-Präparaten haben Kohlschütter und Mitarbeiter (6) gemacht, als sie frisch hergestellte Orthohydroxyde auf 80° C erhitzten. Sie erhielten dabei ähnlich wie wir Präparate mit etwa 2 Mol. H_2O/Al_2O_3, doch waren diese glasig, zeigten also den Charakter der β-Gele, während unsere Präparate sofort nach dem Erhitzen feinflockig sind, also rein äußerlich mehr den Charakter von γ-Gelen haben. Sie sind aber von diesen durch ihre geringere Lösbarkeit in Säuren und Laugen unterschieden. Wir konnten also durch den Nachweis der gleichen Bruttoformel der verschieden behandelten Gele den Befund Hepburns (5) bestätigen, daß das Gefrieren des Hydroxyds an dessen Bruttoformel nichts ändert, also nur Quellungswasser entfernt wird. Eine Änderung der primären Struktur tritt demnach durch das Gefrieren des Aluminiumhydroxyd-Gels nicht ein.

Wir versuchten nun, aus praktischen Gründen die Wasseraufnahme des gefrorenen und mit Antigen beladenen Aluminiumhydroxyds wieder zu erhöhen [Pyl, Hobohm, Holz (4)]. Dies gelang durch mechanische Behandlung in einer Kolloidmühle. Das gefroren gewesene Aluminiumhydroxyd nahm durch die mechanische Zerteilung wieder Wasser auf. Wider Erwarten stieg nun auch das Immunisierungsvermögen der gefrorenen Impfstoffe, das fast völlig verschwunden war und erreichte schließlich fast wieder die anfängliche Stärke. Hierdurch wurde der theoretisch bedeutungsvolle Beweis erbracht, daß die immunisatorischen Eigenschaften des Impfstoffes von der Sekundärstruktur des zur Adsorption des Virus benutzten Aluminiumhydroxyds abhängig ist.

Die Inaktivierung des Antigens der Vakzine wird man sicher so erklären können, daß durch das Zusammenpressen der Aluminiumhydroxyd-Partikelchen während des Gefrierens dem in den Kapillaren des Adsorbens haftenden Antigen der Austritt in die tierischen Gewebe größtenteils versperrt ist. Bei der mechanischen Zerreibung werden dann die Kapillaren wieder freigelegt, wodurch das Antigen wieder wirksam wird.

Im Einklang mit den geschilderten Beobachtungen ist die Tatsache, daß ein bei —80° C gefrorener Aluminiumhydroxyd-Impfstoff noch etwa 20 Proz. des Immunisierungsvermögens der unbehandelten Kontrolle behielt. Durch das sehr schnelle Gefrieren kommt es hier zu einer fast momentanen interkristallinen Lückenfüllung des Aluminiumhydroxyds zwischen den sich ausscheidenden kleinen Eiskristallen. Nach dem Auftauen bildet das Aluminiumhydroxyd daher sehr kleine kristallähnliche Gebilde. Da hierdurch die Sekundärstruktur des Aluminiumhydroxyds weniger verändert ist als bei den bei geringeren Kältegraden gefrorenen Adsorpten, bleibt ein Teil der biologischen Wirksamkeit des bei —80° C gefrorenen Impfstoffes erhalten.

Ähnliche Beobachtungen machten auch Kohlschütter und Mitarbeiter (8), die bei Aluminiumhydroxyd-Gelen, die in Kohlendioxyd bzw. flüssiger Luft gefroren waren, geringfügigere Veränderungen erhielten als beim Gefrieren in den üblichen Kältemischungen.

Glyzerinhaltige Vakzinen, die wir aus praktischen Gründen untersuchten, hatten Erstarrungspunkte wie entsprechende wässerige Glyzerinlösungen. Daneben trat aber noch eine besondere Schutzwirkung des Glyzerins für das Aluminiumhydroxyd ein. So vertrug ein 20 Proz. enthaltender Impfstoff ohne nennenswerte biologische oder physikalische Veränderung ein Gefrieren bei minus 80° C. Diese Schutzwirkung ist unspezifisch, da sie außer durch Elektrolyte auch von anderen organischen sowie anorganischen wasserlöslichen Substanzen gegeben wird. Diese Erscheinung dürfte auf der starken Gefrierpunktsdepression des kapillar gebundenen, ionen- bzw. molekülhaltigen Wassers beruhen, wodurch ein merkliches Gefrieren von Quellungswasser und die damit zusammenhängende Änderung der Sekundärstruktur des Geles verhindert wird.

Zusammenfassung.

Die Eigenschaften eines zur Bereitung von Adsorpt-Impfstoffen geeigneten Aluminiumhydroxydgels werden beschrieben. Der daraus hergestellte Impfstoff erleidet beim Gefrieren reversible Schädigungen des Immunisierungsvermögens, die von der kolloidchemisch erfaßbaren

Sekundärstruktur des Aluminiumhydroxydgels abhängig sind.

Schrifttum.

1. Waldmann, Pyl, Hobohm und Möhlmann, Zbl. Bakteriol. Abt. I Orig. **148**, 1 (1941).
2. S. Schmidt, Arch. Virusforschg **1**, 215 (1939).
3. Willstätter und Mitarbeiter, Zusammenfassung in dem bei 7. genannten Handbuch.
4. Pyl, Hobohm und Holz, Z. Immunitätsforschg **102**, 45 (1942).
5. Hepburn, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 321 (1926).
6. Kraut und Humme, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1697 (1931).
7. Fricke, Beitrag Fricke über Al_2O_3 in Bd. IX des Handbuchs der allgemeinen Chemie von Walden (Leipzig 1937).
8. Kohlschütter, Beutler, Sprenger und Berlin, Helv. Chim. Acta **14**, 3 (1931).

Emulsionen zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung und ihre Wertbeurteilung.[1])

Von A. Chwala (Wien)

in Gemeinschaft mit A. Martina (Wien). (Eingegangen am 28. August 1942)

Einleitung.

Es wird das Wesen der Mittel zum porösen wasserabweisenden Imprägnieren vorzugsweise im Einbadverfahren erläutert. An Hand von in der Praxis und im Laboratorium — auch unter Variation der Wetterverhältnisse — durchgeführten Versuchsreihen mit konzentriert und mit verdünnt positiv umgeladenen Emulsionen werden die Gebrauchswerte der verschiedenen Imprägnierflotten vergleichsweise festgestellt. Die Wertbeurteilung erfolgt nach verschiedenen Methoden, die kritisch beurteilt werden.

I.

Die Imprägnierung von Textilwaren, um diese wasserabweisend, bzw. wasserabstoßend zu machen, d. h. ihre Wasseraffinität zu vermindern, ist unter den ältesten Arbeitsweisen der Textilindustrie zu finden. Die durch Behandlung des Textilgutes mit trocknenden Ölen hergestellten „Öltuche", bzw. die unter Verwendung von Latex erzeugten „gummierten" Stoffe weisen einen das ganze Gewebe, die einzelnen Fasern und die Zwischenräume zwischen diesen mit einer homogenen filmartigen Schicht erfüllenden Überzug auf. Ihnen haftet jedoch der Übelstand an, daß so behandelte Kleidungsstücke den von der Haut abgegebenen Wasserdunst nicht durchlassen, wodurch die Hautatmung erschwert wird (I).

Man bevorzugt daher die „porös-wasserabweisende Imprägnierung"[2]), die diesen Mangel vermeidet, indem sie durch Besetzung der äußeren und inneren Faseroberfläche mit wasserunlöslichen Stoffen, welche die Grenzflächen-

[1]) Vgl. auch „Textilhilfsmittel, ihre Chemie, Kolloidchemie und Anwendung" von A. Chwala (Wien 1939), 389—407, insbesondere 394—402, wo die vor 1. 1. 1939 erschienenen Arbeiten u. a. die von Mecheels, Bundesmann, Müller, Quehl usw., die im vorliegenden Zusammenhang besonders interessieren, ausführlich behandelt werden. Das in gegenwärtiger Arbeit besprochene Schrifttum berücksichtigt in erster Linie die seither erschienenen Veröffentlichungen.

[2]) Zur Klärung der Begriffsbestimmung soll festgehalten werden, welchen Unterschied die Technik in bezug auf die Ausdrücke „Hydrophobierung" und „porös-wasserabweisende Imprägnierung" macht. Die in der Praxis geübte Terminologie ist auch wissenschaftlich begründet und berechtigt. M. Münch (2) nennt „porös-wasserabweisende Imprägnierung" jenen Vorgang, bei welchem die Faser an sich chemisch nicht merklich beeinflußt wird; die Imprägnierung kommt vielmehr durch die Bedeckung mit faserfremden Stoffen, wie Paraffin, Wachse, Aluminium- bzw. Zirkonsalze u. dgl. zustande. Die Faser erleidet hierbei keine Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften; auch ihr Quellvermögen wird nicht wesentlich beeinflußt. Die „porös-wasserabweisende Imprägnierung" besteht somit nicht nur darin, durch die Auf- bzw. Einlagerung von faserfremden Stoffen mit größerer Grenzflächenspannung gegen Wasser, als sie die ursprüngliche Faseroberfläche aufwies, die Affinität der Faser zum Wasser, mithin die sogenannte „Dochtwirkung" herabzusetzen, sondern auch darin, daß zu gleicher Zeit der durch die Wasseraufnahme bei Regen stets eintretende, auf Quellung der Faser beruhende teilweise Porenverschluß des Gewebes nicht vermindert wird. Dieser Porenverschluß verringert die Wasserdurchlässigkeit des porös-wasserabweisend imprägnierten Fasermaterials.

Als „Hydrophobierung" wird jener Vorgang bezeichnet, bei welchem durch Veränderung der chemischen Konstitution der Faser, vorzugsweise durch teilweise Inaktivierung der hydrophilen Hydroxylgruppen des Zellulosemakromoleküls – z. B. durch Methylenisierung, Esterifizierung, Verätherung oder Verharzung — bzw. der hydrophilen Aminogruppen bei der Wolle (z. B. durch Azylierung, Hochalkylierung) ein chemischer Eingriff in die Faser erfolgt ist. Die Faser wird durch die Hydrophobierung nach Pfleiderer, Wertel und Neuhaus im Gegensatz zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung quellfester und gewinnt einen guten Schutz gegen mechanische Naßbeanspruchung; die Wasserdurchlässigkeit sowie die Scheuerfestigkeit werden hingegen schädlich beeinflußt (3). (Eine nähere Beurteilung dieser Aussage ist schwer mög-

spannung Faser—Wasser erhöhen, ein Abperlen auftropfenden Wassers sowie eine geringere „Wasseraufnahme" und durch Verkleinerung der Gewebeporen eine verminderte „Wasserdurchlässigkeit", wenn auch nicht in vollkommenem Maße, bewirkt.

Diese Wirkung, das ist die Erschwerung des Wassereindringens in die hydrophile Faser (Verringerung der Wasseraufnahme) sowie des Durchschlagens der Wassertröpfchen durch die Gewebeporen (Verringerung der Wasserdurchlässigkeit, gekennzeichnet durch die beim Beregnen durch das Gewebe durchgeflossene Wassermenge) erzielte man früher nach dem älteren sogenannten Zweibadverfahren, z. B. durch Tränkung der Gewebe mit Lösung von Alkaliseifen, die teilweise auch Paraffin in emulgierter Form enthielten und nachfolgender Behandlung mit Lösungen von Aluminium-, Zink-, Kalzium-, Kupfer- usw. Salzen. Durch doppelte Umsetzung entstanden in der Faser die wasserunlöslichen hydrophoben Metallseifen (eventuell plus feinverteiltem Paraffin). Heute benützt man vorzugsweise das sogenannte Einbadverfahren. Dieses beruht auf der Aufbringung von Paraffin, Zeresin, Fettstoffen u. dgl., sowie von hydrolysierbaren Aluminium- oder Zirkonsalzen aus einem einzigen Bad, wobei alle Komponenten zweckmäßig in einem verkaufsfertigen Erzeugnis enthalten sind und durch bloßes Verdünnen in Wasser die Behandlungsflotte ergeben, bzw. das Imprägnierbad durch nachträglichen Zusatz von Aluminium- oder Zirkonsalzen zu den wässerigen Paraffin- usw. Dispersionen bereitet wird. Während die Aluminium- oder Zirkonsalze in wasserlöslicher Form zur Anwendung gelangen, müssen die wasserunlöslichen Paraffin- oder Fettstoffe in sehr feiner, wässeriger Verteilung angewandt werden. In den Mitteln zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung liegen mithin Dispersionen vor, die in wässeriger Phase Aluminium- oder Zirkonsalze und als Dispergat Paraffin u. dgl. enthalten. Damit sich das im Wasser dispergierte Paraffin nicht abscheidet, setzt man sogenannte Schutzkolloide (auch „Stabilisatoren" genannt), wie Leim usw. zu und homogenisiert die Dispersion in leistungsfähigen „Hochdruck-Homogenisiermaschinen", wie sie von der neuzeitlichen Technik entwickelt wurden.

Die handelsüblichen Mittel zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung werden von den Textilhilfsmittel erzeugenden Firmen so hergestellt, daß der Abnehmer die Ware möglichst leicht in die zur Imprägnierung der Textilien nötige Behandlungsflüssigkeit, das ist die Imprägnierflotte, bringen kann. Am einfachsten ist es, wenn der Abnehmer nur Wasser zuzugeben braucht. Man verwendet daher zum Versand konzentrierte Emulsionen, die der Verbraucher nur mit Wasser verdünnen muß, um zum Imprägnieren der Stoffe dienende Flotten zu erhalten.

Die starke Entwicklung der porös-wasserabweisenden Imprägnierung von Textilien — alljährlich werden Millionen Meter Stoffe aller Art imprägniert — haben das Einbadverfahren immer mehr in Aufnahme kommen lassen. Im Einbadverfahren erfolgt die Durchführung der Imprägnierung rascher und bequemer als im Zweibadverfahren und die porös-wasserabweisende Wirkung ist kaum geringer. Ferner erlauben die Einbadimprägnierverfahren eine schonendere Behandlung von besonders empfindlichen Textilien, z. B. von feinen Damenzellwollstoffen oder Kunstseidenstrümpfen. Aus der Arbeit von H. Westermann (5) geht weiter hervor, daß durch Behandeln von Tuch mit Einbad-Imprägniermittel neben einem guten Imprägniereffekt zum Teil angeblich eine Steigerung der Scheuer- und Reißfestigkeit, sowie

---

lich, weil die Autoren die angewandten chemischen Hydrophobierungsarten nicht kennzeichnen, sondern lediglich einen Unterschied von Hydrophobierungen gegenüber mechanischen Krumpfungen machen.)

Sollte zukünftig eine zufriedenstellende Imprägnierung durch Kombination der „Hydrophobierung" mit der „porös-wasserabweisenden Imprägnierung" auf wirtschaftlichem Wege möglich sein, so wären hierbei zwei voneinander durchaus differenzierte Vorgänge beteiligt. Dies ist ein weiterer Grund, um dem alten Tränkungsprozeß die eingebürgerte Bezeichnung „Imprägnierung", im besonderen Fall „porös-wasserabweisende Imprägnierung" zu belassen und den neuen Vorgang der Erhöhung der hydrophoben Fasereigenschaften durch chemische Inaktivierung hydrophiler Gruppen als „Hydrophobierung" zu benennen. Der technische Ausschuß der Fachgruppe Textilveredlungsindustrie hat für die „porös-wasserabweisende Imprägnierung" den Ausdruck „wasserabstoßende Ausrüstung" und für die „Hydrophobierung" die Bezeichnung „quellfeste Ausrüstung" vorgeschlagen.

Durch die porös-wasserabweisende Imprägnierung soll der imprägnierten Ware ohne Beeinträchtigung von Griff und Aussehen eine erweiterte Verwendungsmöglichkeit gegeben werden, während durch die Hydrophobierung Gebrauchswert und Einsatzmöglichkeit, vor allem zellwollhaltiger Gewebe, gesteigert werden soll (4).

Bei der porös-wasserabweisenden Imprägnierung sprechen wir zur Beurteilung des Effektes einerseits vom Grad der „Wasseraufnahme", andererseits vom Grad der (verminderten) „Wasserdurchlässigkeit". Der Ausdruck „Wasserdichtheit" soll tunlichst nur für den Gebrauch bei wirklich oder nahezu wasserdichten Textilien vorbehalten bleiben.

der Gebrauchstüchtigkeit erzielt werden kann, was mehrfach aber als eine noch durchaus offene Frage bezeichnet wird.

Die Bereitung von Einbad-Imprägnierungsmitteln im großtechnischen Umfang wurde durch die Tatsache gefordert, daß seit einer Reihe von Jahren besonders geeignete Homogenisiermaschinen zu diesem Zwecke Verwendung finden, obwohl sie ursprünglich vor allem für den Gebrauchsbereich der Nahrungsmittelindustrie, insbesondere der Milchhomogenisierung, entwickelt wurden und erst verhältnismäßig spät der chemischen Industrie zur Verfügung standen (6).

Die heute bevorzugt verwendeten Mittel zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren nach dem Einbadverfahren enthalten in Wasser dispergierte Stoffe, wie Paraffin, Wachs, Zeresin, daneben zuweilen Fettstoffe, unlösliche Seifen, Latex, Natur- oder Kunstharze, ferner Schutzkolloide, wie Leim, Gelatine, Pflanzenschleime, kolloidlösliche Zelluloseäther wie Tylose und so fort, sowie Aluminium- oder Zirkonsalze (7). Emulgatoren werden heute in Anbetracht der leistungsfähigen Homogenisiermaschinen für die genannten Paraffindispersionen kaum mehr benötigt.

Damit ein möglichst gleichmäßiger und guter porös-wasserabweisender Effekt erzielt werden kann, muß das Paraffin — praktisch wird nahezu nur dieses in den modernen Einbad-Hilfsmitteln zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung angetroffen — im fein dispersen Zustande vorliegen. Die Teilchengröße desselben beträgt im allgemeinen etwa $1—20 \cdot 10^{-5}$ cm. Um zu einer so feinen Verteilung des Paraffins zu gelangen, arbeitet man in den Hochdruck-Homogenisiermaschinen bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Paraffins, also mit verflüssigtem Dispergat. Je höher der Schmelzpunkt des zu dispergierenden wasserabstoßenden Stoffes (Paraffin), desto besser ist zwar die wasserabweisende Wirkung, um so schwieriger jedoch der Dispergiervorgang. Dieser kann durch Zufügung kleiner Mengen eines geeigneten flüssigen, flüchtigen Lösungsmittels erleichtert werden.

Bezüglich der Dispergierung ist folgendes zu sagen:

Bis zu einer Teilchengröße von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ cm[3]) ist eine mechanische Zerkleinerung unter Umständen und mit nur einem geringen Wirkungsgrad möglich. Um noch feinerdisperse Verteilungen fester Körper zu erhalten, ist der Zusatz chemischer Mittel notwendig, wie aus früheren Mitteilungen des einen von uns hervorgeht (8). Diese befaßten sich mit den festen Nichtgelen. Im Ergebnis gilt der seinerzeitige Befund hinsichtlich der festen Nichtgele dem Grunde nach auch für flüssige Nichtgele, freilich mit gewissen Einschränkungen, da die Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten wesentlich geringer sind als die der festen Körper und die Grenzflächenspannung eine der bedingenden Ursachen des Widerstandes gegen die Zerkleinerung bildet. Wenn also für die Erzielung wässeriger Dispersionen von festen Nichtgelen mit einer Teilchengröße unter $5 \cdot 10^{-5}$ cm die Mitverwendung chemisch wirkender Mittel kaum umgangen werden kann, sind für die Herstellung von Emulsionen, also Dispersionen von Flüssigkeit in Flüssigkeit, auch in der chemischen Industrie leistungsfähige Homogenisiermaschinen bekannt geworden, die die Erzeugung stabiler Emulsionen von Paraffin in Wasser auch ohne Anwendung von Emulgatoren gestatten. Hier hat das mechanische gegenüber dem bisher auf diesem Gebiet herrschenden chemischen Prinzip erhöhte Bedeutung erlangt, sofern man nur bei der Herstellung solcher Dispersionen von verflüssigtem Paraffin und Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Paraffins während der ganzen Homogenisierung aufrecht erhält.

Im Vordergrund des Interesses stehen derzeit neben dem Petzholdt-Mischer vor allem die Hurrel-Maschine (13) und die Homogenisiermaschine von W. G. Schröder Nfg., Lübeck, welche unter Anwendung von Sog und Druck mit Homogenisierköpfen arbeiten, sowie die De Laval - Astra - Hochdruck - Homogenisiermaschine der Bergedorfer Eisenwerke A. G. in Bergedorf-Hamburg, welche die Flüssigkeit bei besonders hohen Drucken, nämlich bis zu 500 Atmosphären, durch Homogenisierkegel laufen läßt. Der Zwischenraum zwischen den zwei die Zerreibung der Flüssigkeitsteilchen bewirkenden Kegel ist äußerst gering, er beträgt beispielsweise nach dem Brit. P. 386700 (6) etwa 0,01 mm[4]).

Auf Grund der Teilchengröße der fein dispergierten Paraffinanteile gehören die Mittel zur

---

[3]) Die Teilchengröße $5 \cdot 10^{-5}$ cm $= 0{,}5\,\mu = 500\,\text{m}\mu = 5000$ Å, entspricht ungefähr der mittleren Wellenlänge des sichtbaren, genauer gesagt, der Wellenlänge des blaugrünen Lichtes. Der Durchmesser des Wasserstoffatoms wird heute mit 1,06 Å angenommen; einfache anorganische Moleküle haben eine Größe von 3—4 Å; die organischen Moleküle sind im allgemeinen noch größer, vorzugsweise die kettenförmigen, wie etwa die Hauptvalenzkette der Laurinsäure mit etwa 17 Å (9). Die Makromoleküle (10) des Kautschuks und der Zellulose haben eine Länge von 4—8000 Å (11) und die längsten bisher an synthetischen Stoffen beobachteten Moleküle, die des Polystyrols, eine solche von etwa 15000 Å (12).

porös-wasserabweisenden Imprägnierung zum System der Trübungen (14).

Die auf die angegebene Weise zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren verwendeten handelsüblichen Mittel stellen dicke, schneidbare weiße Gallerten oder dickflüssige und neuerdings auch dünnflüssige Erzeugnisse dar, die sich mit warmem bzw. kaltem Wasser stabil zu den Imprägnierflotten verdünnen lassen. Das p_H der Imprägnierpräparate schwankt zumeist um den isoelektrischen Punkt des Leims (etwa 5 oder etwas darunter), während die Gebrauchsimprägnierflotten ein rund um eine Stufe höheren p_H-Wert aufweisen. (Beachtlich niedrigere p_H-Werte sind unbrauchbar, weil hierdurch neben einem Faserangriff besonders bei Zellulosefasern ein partieller saurer Abbau des Leims stattfindet und durch die Bildung niedermolekularer hydrophiler Bruchstücke der Imprägniereffekt leidet. In solchen Fällen wird durch Zusatz von Puffersubstanzen, z. B. Natriumazetat, ein günstigerer p_H-Wert erzielt.)

Bedauerlicherweise ist das Gebiet der porös-wasserabweisenden Imprägnierung kolloidchemisch noch wenig bearbeitet worden, obwohl noch manche Erscheinungen ihrer Klärung bedürfen. (Abhängigkeit des Imprägniereffektes von der Ware, von der Vorbehandlung derselben, von der Homogenität der Verteilung der wasserabstoßenden Stoffteilchen, von dem prozentualem Auftragen der sogenannten „Auflage" auf der Ware, von der Warengeschwindigkeit und dem p_H-Wert der Ware bzw. während des Imprägniervorganges, vom selektiven Eindringungsvermögen der einzelnen Wirkungskomponenten in die Faser usw.) Beim Imprägnierungsvorgang handelt es sich um die Einwirkung eines komplexen Kolloidsystems auf die gleichfalls als Kolloide anzusehenden Fasern. Die Technik ist hingegen nicht stehen geblieben. Die Imprägniereffekte wurden in den letzten Jahren, sei es durch Auswahl geeigneter Zusatzstoffe (Harze, Formaldehyd und so fort), sei es durch Ersatz der Aluminiumsalze durch Zirkonsalze, sei es durch die Anwendung geeignetster Hochdruck-Homogenisiermaschinen[4]), fortlaufend verbessert.

II.

Die heute im Einbadverfahren zu porös-wasserabweisendem Ausrüsten verwendeten Mittel entsprechen den Bedürfnissen der Praxis noch nicht in vollkommener Weise. Es wird als mißlich empfunden, daß die damit erzielte porös-wasserabweisende Imprägnierung

1. auf die Dauer einem längeren stärkeren Regen nicht standhält und
2. durch wiederholte Seifenwäsche zum Teil verloren geht, sowie
3. der Imprägniervorgang als solcher infolge der schwachsauren Reaktion der positiv geladenen Behandlungsflotte, deren p_H-Wert etwa 4,5—5 ist, lediglich im sauren, nicht aber auch im neutralen oder alkalischen Bereich vorgenommen werden kann.

Die Bestandteile der heute auf dem Markt befindlichen Mittel zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren sind im allgemeinen, wie schon erwähnt, folgende:

a) Wasserunlösliche, grenzflächenspannungserhöhende, feindispergierte Stoffe, wie Paraffin, Wachs, Zeresin, Lanolin, Japanwachs, Vaselinöl und überhaupt Fettstoffe aller Art, künstliche oder natürliche Harze, Latex und so fort.

b) Schutzkolloide, z. B. Eiweißstoffe wie Leim, Gelatine, Zelluloseäther, wie Tylose, Zellappret, Gummen, Pflanzenschleime, Stärke, Dextrin.

c) Gegebenenfalls Emulgatoren im engeren Sinne, welche selbstverständlich mit den Salzen polyvalenter Metalle wie Aluminium oder Zirkon keine Niederschläge geben dürfen. Es seien beispielsweise genannt: Natriumsalze von Alkylnaphthalinsulfosäuren, z. B. Nekal BX, Nekal AEM, tetralinsulfosaures Natrium (Majamin), Monoester höher molekularer Fettsäuren mit polyvalenten Alkoholen, z. B. Diglykolstearat, Emulphore, Lamepon A, Igepal C, Sapamine, höhere aliphatische oder hydroaromatische Alkohole u. dgl., wobei allerdings zu sagen ist, daß z. B. Lamepon A und Emulphore gleichzeitig Dispergier- und Schutzkolloidwirkung aufweisen.

d) Salze von Aluminium bzw. Zirkon bzw. deren Hydrolysate.

Zu a): Die unter a) genannten dispergierten Stoffe wirken nach dem Zerstören[5]) der Disper-

[4]) Auf einen jüngst erschienenen Vorschlag zur Dispergierung von Paraffin, Vaselin, Vaselinöl u. dgl. statt Homogenisiermaschinen Ultraschallwellen zu benützen, soll bloß verwiesen werden (15).

[5]) Es ist bemerkenswert, daß Gebrauchs-Emulsionen (Dispersionen) häufig gerade dann für den praktischen Gebrauch am geeignetsten sind, wenn sie nicht einen all zu hohen Dispersitätsgrad, eine zu hohe Stabilität besitzen bzw. wenn sie beim Aufbringen auf das Substrat oder durch den nachfolgenden Trocknungsprozeß „brechen" und sich entmischen, wodurch die Wirkungskomponenten isoliert bloßgelegt werden. Bei Paraffin-Emulsionen mit zu hohem

sion infolge des Trockenvorganges durch ihre hohe Grenzflächenspannung wasserabstoßend, d. h. sie erhöhen die Grenzflächenspannung der an sich hydrophilen und wasseraffinen Faser gegen auftropfendes Wasser, so daß den Wassertropfen ein Netzen der Faser verwehrt wird. Je höher der Schmelzpunkt des Paraffins, bzw. der anderen unter a) genannten Stoffe ist, um so mehr wird die Affinität der Faser gegen das Wasser verkleinert.

Im Zusammenhang mit der Benetzbarkeit, bzw. reziprok mit dem wasserabweisenden Effekt steht der sogenannte Randwinkel. Einige kurze Ausführungen mögen diese Erscheinung näher erläutern; die Fig. 1 bringt die dazu notwendige skizzenmäßige Darstellung.

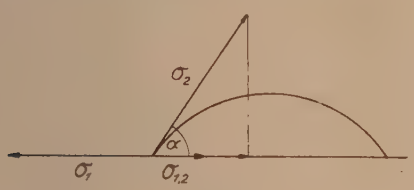


Fig. 1

In Berührung mit einer ebenen Fläche erfährt ein runder Tropfen einer Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand eine linsenförmige Ausbildung. Auf die Flüssigkeit wirken entlang der Berührungslinie mit der Grenzfläche drei Kräfte ein, die sich das Gleichgewicht halten, nämlich die Oberflächenspannung des festen Körpers σ_1, die Zwischenflächenspannung zwischen Flüssigkeit und festem Körper $\sigma_{1,2}$ und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_2, wobei nicht die in der Tangentenrichtung wirkende Kraft, sondern ihre auf die Berührungsebene reduzierte Komponente, deren Wert sich zu $\sigma_2 \cdot \cos \alpha$ ergibt, einzusetzen ist. Hierbei stellt α den sogenannten Randwinkel dar.

Die Benetzbarkeit mit Wasser und wässerigen Lösungen ist um so besser, je kleiner der Randwinkel α ist. Freiwillige Ausbreitung der Flüssigkeit erfolgt, wenn der Randwinkel Null ist. Ist der Randwinkel kleiner als 90°, so tritt Benetzung ein (hydrophile Stoffe); ist er größer als 90°, so findet Wasserabweisung statt (hydrophobe Stoffe). Während die Textilfasern einen Randwinkel gegen Wasser in der Größenordnung von etwa 20—50° aufweisen, ist der Randwinkel von Zeresin oder Paraffin über 100° und kann bei den höherschmelzenden Sorten Werte bis zu 110° erreichen.

Das Paraffin nimmt infolge seiner Billigkeit und seiner hohen hydrophoben Wirkung eine gegenüber den anderen unter a) genannten Stoffen bevorzugte Stellung ein. Es spielt auch in Mischungen mit anderen wasserunlöslichen dispergierten Stoffen, welche mit dem Paraffin verwendet werden, um entweder den „Abperleffekt" zu erhöhen bzw. damit zusammenhängend die „Wasseraufnahme" des imprägnierten Stoffes zu verringern oder die „Wasserdurchlässigkeit" zu verringern oder schließlich den Griff der Ware in angenehmer Weise zu beeinflussen, meist die Hauptrolle.

Die zu dispergierenden Stoffe müssen, soweit sie nicht wie Vaselinöl bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, durch Erwärmen in den flüssigen Zustand übergeführt werden, da, wie oben angegeben, dann der Widerstand gegen die Dispergierung ungleich geringer ist als beim Verteilen in fester Form. In gleicher Weise wirkt der Zusatz eines flüssigen und flüchtigen Lösungsmittels.

Zu b): Die Eigenschaften der Bestandteile b) und c) überschneiden sich zum Teil. Es muß betont werden, daß man sowohl von den Schutzkolloiden als auch den eigentlichen Dispergatoren, die beide als hydrophil zu bezeichnen sind, so wenig als möglich nimmt, um den porös-wasserabweisenden Effekt oder den Griff der Ware nicht ungünstig zu beeinflussen. Je kräftiger netzend ein Schutzkolloid oder ein Emulgator wirkt, desto schädlicher ist sein Überschuß infolge seiner Wasserlöslichkeit bei der Verwendung. Der Überschuß der hydrophilen Stoffe bleibt nach dem Trocknen im Gewebe und erhöht die Affinität der imprägnierten Faser zum Wasser (besonders beim Klotzverfahren). Über die durch die Schutzkolloide bewirkte Griffbeeinflussung siehe Chwala, „Textilhilfsmittel, ihre Chemie, Kolloidchemie und Anwendung" (Wien 1939), a. a. O. Die Imprägniermittelmarken der führenden Firmen auf dem Gebiete der Textilhilfsmittel unterscheiden sich oft dadurch, daß die Firmen in ihre Erzeugnisse solche Stoffe mit hineinverarbeiten, welche den Griff je nach Warensorte günstig beeinflussen, beispielsweise Fettstoffe, um den Griff weicher zu gestalten oder Harze, um ihn zu härten.

Als Schutzkolloide für die Bereitung von Paraffindispersionen kommen in Betracht: Eiweißstoffe, wie Leim, Gelatine, Kasein, Pflanzenschleime, Zelluloseäther und so fort. Vorzugsweise wird Leim verwendet, der dies drei Eigen-

Dispersitätsgrad, z. B. bei zu oft durch die Homogenisiermaschine gegangenen Emulsionen bleiben Paraffinteilchen offenbar mit ihren Leimhüllen behaftet, die Wirkung der Emulsion sinkt. A. Chwala (16) hat im anderen Zusammenhange auf ähnliche Erscheinungen hingewiesen.

schaften verdankt. Er unterstützt die Bildung feiner Paraffindispersionen, stabilisiert die gebildeten Dispersionen und bildet mit den gleichzeitig mitverwendeten Aluminium- oder Zirkonsalzen beim Trocknen der imprägnierten Ware verhornte, teilweise wasserabweisende Adsorptionsverbindungen. Man trachtet mit einem Minimum an Leim auszukommen, um den porös-wasserabweisenden Effekt nicht zu verschlechtern und den Griff nicht ungünstig zu beeinflussen. Der Imprägniereffekt kann etwas erhöht werden, wenn die behandelten und getrockneten Faserstoffe mit Wasser warm nachgespült werden, wodurch etwa vorhandene, den Imprägniereffekt störende hydrophile Salze oder zu niedermolekulare Eiweißstoffe entfernt werden.

Zu c): Als Emulgatoren im engeren Sinne verwendet man solche mit Elektrolyt- bzw. Salzcharakter und die nichtionogenen Stoffe, wie sie die Hilfsmittelindustrie in den letzten Jahren ausarbeitete. Zu der ersten Gruppe gehören die Salze höhermolekularer aliphatischer oder aromatischer Sulfonsäuren, wie Nekal BX, Kalunit, tetralinsulfosaures Natrium, Sapamine, Lamepon A, Ultravon und so fort. Aus der zweiten Gruppe kommen unter anderen in Betracht: Emulphore, Igepale, Diglykolstearat usw. Die Emulgatorbestandteile umgeben die fein dispersen Paraffinteilchen mit einer Zwischengrenzflächenschichte, an die sich unmittelbar eine Solvathülle anschließt[6]). Viele der Emulgatoren haben die für den Imprägniervorgang und den Imprägniereffekt schädliche Neigung, schaumbildend zu wirken. Die Schaumbläschen verhindern eine homogene Imprägnierauflage, ein Grund mehr, Emulgatoren nicht zu verwenden (s. o.).

Die unter b) genannten Schutzkolloide zeigen zum Teil ähnliche Eigenschaften wie die Emulgatoren. Sie bilden jedoch größere und stabilerere Solvathüllen aus und besitzen, was für den vorliegenden Fall besonders wichtig ist, nur geringes Netzvermögen. Aus den schon unter b) erwähnten Gründen wird man, sofern überhaupt ein typischer Dispergator zur Anwendung gelangt, mit einem Minimum desselben arbeiten.

[6]) Deren äußere Grenzzone bildet die Grenze des bewegten Teilchens. Die Stärke der elektrischen Ladung eines Teilchens, welches seine Stabilität einem kolloidelektrolytischen Emulgator verdankt, ist gleich der Zahl der an der Oberfläche des Teilchens haftenden Ladungen, vermindert um den Betrag der zur äußersten diffusen Doppelschicht gehörigen, in den Bereich der Grenzfläche fallenden Ladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen. Vgl. P. A. Thiessen und A. Eucken (17), Der Chemie-Ingenieur Bd. I, 4. Teil (Leipzig 1934), 258.

Zu d): Die zum Wasser-abweisendmachen von Textilien verwendeten Metallsalze üben im Gegensatz zu den unter a) angeführten hydrophoben Stoffen hinsichtlich des porös-wasserabweisenden Effektes eine spezifische „Tiefenwirkung" und zwar u. a. in Abhängigkeit von der Faserart aus.

Es ist längst bekannt, daß man durch Tränkung von Textilien mit einer Aluminiumazetat- oder Formiatlösung und nachfolgendes Trocknen einen gewissen porös-wasserabweisenden Effekt erhält. Verwendet man eine wässerige Paraffindisperion im Gemisch mit Aluminiumsalzen, so erhält man eine porös-wasserabweisende Imprägnierung, deren Wirkung größer ist, als sie sich additiv aus den beiden Einzeleffekten erwarten ließe. Man setzt deshalb beim Einbadverfahren zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung den Paraffindispersionen lösliche Aluminium- und neuerdings auch Zirkonsalze zu, um ein verkaufsfertiges Erzeugnis zu erhalten, bzw. fügt diese Salze einer zur Gebrauchsflotte verdünnten Paraffindispersion nachträglich hinzu.

Die Aluminium- bzw. Zirkonsalze benützt man in Form wasserlöslicher Erzeugnisse, beispielsweise Aluminiumazetat und Aluminiumformiat oder auch in Form ihrer Hydrolysate[7]).

Die unter Mitverwendung von Zirkonsalzen (Oxychlorid oder Azetat) hergestellten porös-wasserabweisenden Imprägnierungen besitzen gegenüber den Paraffin-Aluminium-Imprägnierungen verschiedene Vorzüge.

III.

Bevor der Kolloidchemismus bei der Einwirkung der einbadigen Imprägnierungsflotte in Wechselwirkung mit dem gleichfalls kolloiden Fasermaterial besprochen wird, sollen hier noch einige Patentschriften Erwähnung finden, die Verfahren zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren im allgemeinen betreffen.

Die bereits längst bekannte Verwendung von wasserlöslichen Aluminiumsalzen wird neuerdings im DRP. 645814 und 626730 geschützt. Das erste betrifft die Imprägnierung mit Aluminiumsulfat, das zweite die Imprägnierung mit basischem Aluminiumchlorid. Das Aluminium hat nicht nur in Form wässeriger Lösungen seiner Salze Verwendung gefunden; in dem Brit. P.

[7]) Daß man auch eine Suspension von Aluminiumhydroxyd zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren verwenden kann, indem man frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd durch genau dosierte Mengen von ameisensaurer bzw. essigsaurer Tonerde in kolloide Verteilung bringt, sei hier bloß erwähnt (18).

313771 wird die Anwendung von Aluminiumhydroxydsuspensionen geschützt. Zu dem gleichen Zwecke sollen sich auch Salze von seltenen Erden, wie Zirkon, Titan, Thorium, Wolfram, Cer usw. eignen, wie aus dem Brit. P. 216090 bzw. aus dem DRP. 503911 hervorgeht. Diesen Vorschlägen blieb vor allem wegen des Fehlens der Kombination mit wasserabstoßenden Produkten ein Erfolg in der Praxis versagt. Das DRP. 439397 beschreibt unter Erwähnung von u. a. Cer und Zirkon einbadige (mit organischem Lösungsmittel) und zweibadige (diese in wässeriger Emulsionsform) Ausführungsformen.

Andererseits soll Wolle, in einer verdünnten Seifenlösung behandelt, wasserabstoßend werden (Brit. P. 341670), was auf eine hydrolytische Spaltung der Seife und Fettsäureaufnahme durch die Wolle zurückgeführt werden könnte. Wie weit dies zutrifft, müßte wohl erst geprüft werden. Erwähnt soll hier noch das USA. P. 2097012 werden, die Emulsionen unlöslicher Lösungsmittel gelöster Harze für Imprägnierungszwecke schützt, ohne daß ein Zusatz von Metallsalzen ersichtlich ist.

Eine interessante Variante zur einbadigen porös-wasserabweisenden Wirkung ist in dem DRP. 673406 beschrieben. Gemische von Seifen und damit reagierenden Salzen, z. B. Aluminiumazetat, geben in der Kälte in Anwesenheit von Natriumhexametaphosphat keinen Niederschlag. Tränkt man damit Textilien und trocknet, so bildet sich in der Hitze unlösliche Aluminiumseife, die einen porös-wasserabweisenden Effekt verursacht. Soweit bisher bekannt geworden ist, scheint diese interessante Idee ohne praktische Auswirkung geblieben zu sein.

Die in den DRP. 648447 und 682253 beschriebenen Verfahren, wonach die Wirkung porös-wasserabweisend machender Imprägniermittel auf Wolle durch Anätzen derselben gesteigert werden kann (Griffverschlechterung), sollen hier bloß erwähnt werden.

Von einiger Bedeutung könnten unter Umständen die in den folgenden Patenten geschützten Emulgatoren zur Bereitung feinzerteilter Paraffindispersionen sein. Die Salze von Zyklohexylamin mit höheren Karbonsäuren als Emulgatoren sind in dem Brit. P. 501521 beschrieben. Das USAP. 2210595 betrifft Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte (Lamepon A) als Emulgator für Paraffindispersionen.

In dem USAP. 2046305 wird die Verwendung von Diglykolstearat (Monoester der Stearinsäure des Diäthylenglykols) als Emulgator angegeben. In dem USAP. 2206090 findet man als Emulgatoren für den gleichen Zweck Aminoverbindungen der folgenden allgemeinen Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1}—CO—NH—C_{n'}H_{2n'} \\ C_nH_{2n+1}—CO—NH—C_{n'}H_{2n'} \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup NH,$$

worin n eine Zahl zwischen 12 und 28 und n' eine solche zwischen 1 und 4 bedeutet.

Von neueren Angaben im Patentschrifttum bezüglich der Schutzkolloide seien hier nur das Franz. P. 753510 und das Brit. P. 401712, die beide die Verwendung von Äthylenoxydanlagerungsprodukten an höhermolekulare Verbindungen mit aktivem Wasserstoffatom als Schutzkolloide betreffen, genannt.

Die eben angeführten Patentschriften befassen sich bevorzugt mit Einzelkomponenten, wie sie gelegentlich in den heute üblichen Mitteln zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren angetroffen werden können. Die nunmehr genannten Patente betreffen die Herstellung bzw. Verwendung solcher im Einbadverfahren angewandter Imprägniermittel als solcher.

Gemäß dem DRP. 702628 werden Textilien porös-wasserabweisend imprägniert, indem hierfür wässerige Flotten benützt werden, die durch Verdünnen von an sich bekannten konzentrierten, durch wasserlösliche Aluminiumsalze positiv aufgeladene wässerige Dispersionen[8]), die etwa 20 bis 30 Proz. dispergierte Stoffe, wie Paraffin, und ein Schutzkolloid, wie Leim, enthalten, hergestellt sind.

Das Franz. P. 662931 beschreibt Dispersionen von Paraffin, Öl, Asphalt u. dgl., die im konzentrierten Zustand durch Zugabe wasserlöslicher Aluminiumsalze positiv aufgeladen werden. Ähnlich sind die Verfahren, die in dem USAP. 1762928/31 angegeben sind. Eine gemäß des USAP. 1762931 mit 50proz. Wasserglas be-

[8]) Unter „konzentriert positiv aufgeladene Emulsionen" werden solche verstanden, denen im konzentrierten Zustand wasserlösliche Aluminiumsalze zugesetzt wurden, wodurch ihre ursprünglich negative Ladung in eine positive verändert wurde; erst dann folgt die Verdünnung mit Wasser zwecks Bereitung der Gebrauchsflotte. Unter „verdünnt positiv aufgeladene Emulsionen" sind jene zu verstehen, die aus der ursprünglich negativ geladenen Emulsion mit Wasser zwecks Bildung der Gebrauchsflotte verdünnt und nachträglich durch Zusatz wasserlöslicher Aluminiumsalze zu dieser Gebrauchsflotte unter Änderung des Ladungssinnes bereitet wurden.

Es ist natürlich völlig klar, daß es nicht die positive Aufladung an sich sein kann, und zwar gleichgültig, ob diese Aufladung durch ein entsprechendes Salz oder eine Säure bewirkt ist, welcher der Imprägniereffekt zukommt. Dieser ist allein den wasserabweisenden Wirkungsbestandteilen der Emulsion zu verdanken.

reitete Paraffindispersion zeigte einen p_H-Wert von 4,8 und einen porös-wasserabweisenden Imprägniereffekt, der im Vergleich mit Beispielen aus anderen hier in Frage kommenden Patentschriften zufriedenstellend war. In der Technik wird man dem Wasserglas gegenüber natürlich Leim bevorzugt verwenden. Nach dem Franz. P. 356497 und des Brit. P. 15518 (1905) werden Textilien mit Emulsionen behandelt, die unter anderem Paraffin und Aluminiumverbindungen enthalten.

Gemäß dem Brit. P. 420760 werden Wachse, Harze, Paraffin, Chlorparaffin usw. mit aliphatischen Aminen und fetten Säuren zum Zwecke der Imprägnierung von Textilien mit den entstandenen wässerigen Flotten dispergiert.

Schließlich soll noch das USAP. 2122100 erwähnt werden, das ein Verfahren zum gleichzeitigen Färben und porös-wasserabweisenden Imprägnieren in ein und demselben Bad schützt.

Über eine Erhöhung der Waschbeständigkeit durch Verwendung größerer Mengen von Tonerdesalzen vgl. H. Friedrich, Deutscher Färberkalender **1940**, S. 143.

IV.

Wird die Textilfaser, z. B. Wolle, Baumwolle, Zellwolle oder Mischungen derselben in Form eines Gewebes oder Gewirkes u. dgl. mit einer Imprägnierungsflotte, welche in der Regel bei der Foulardimprägnierung rund 1—1,25 Proz. Paraffin und 0,1—0,3 Proz. Al_2O_3 in Form eines ameisensauren oder essigsauren Salzes enthält, kalt oder warm (Temperatur ungefähr 40—45° C) getränkt, so gehen hierbei drei grundsätzlich voneinander verschiedene, mehr oder weniger parallel verlaufende Vorgänge vor sich.

a) Paraffin- (Wachs-, Fettstoff- usw.) Teilchen, zumeist von der Größenordnung von etwa $1—20 \cdot 10^{-5}$ cm, welche in den Bereich der Trübungen fallen (vgl. S. 72), werden nicht wirklich substantiv aufgezogen wie etwa Farbstoffe, sondern mit der Imprägnierflotte aufgesaugt. Sie sammeln sich vorzugsweise an der Oberfläche der Faser, zum Teil im Inneren derselben zwischen den gröberen Poren. Das Paraffin bzw. das Wachs, Harze und die Fettstoffe werden überall dort zur Abscheidung gelangen, wo die Dispersion, und zwar der Hauptsache nach vermutlich während des Trocknungsvorganges durch die Kapillarwirkung der Faser und Verengung der Poren zerstört und das koagulierte Dispergat gewissermaßen abfiltriert wird (vgl. auch die später folgenden Ausführungen samt Skizze).

b) Die in der Imprägnierflotte vorhandenen kolloid gelösten Eiweißstoffe dringen tiefer in die Faser ein und befinden sich in den feineren Poren, ohne daß sie vermutlich bis in die intermizellaren Räume gelangen können.

c) Die Teilchen des Aluminiumformiats oder azetats bzw. der Zirkonsalze oder ihrer Hydrolysate können unter Umständen, z. B. bei entsprechender Quellgeschwindigkeit der Faser und längerer Imprägnierdauer, bis in die intermizellaren Räume der Faser gelangen.

Daß tatsächlich die Paraffin-, Wachs- u. dgl. Teilchen aus der Imprägnierflotte durch das Gewebe nicht wirklich substantiv aufgenommen werden, ergibt sich aus den folgenden Überlegungen, auf die noch näher eingegangen werden soll, bevor die Wechselwirkung der drei Komponenten einbadiger Hilfsmittel mit dem Fasermaterial nach obigem Schema a) bis c) behandelt wird.

Man findet in der Technik mehrfach das sogenannte „Ausziehen" von Emulsionsflotten für Imprägnierzwecke (18). Man ist hierbei zuweilen der Auffassung, daß die Imprägniersubstanz, ähnlich wie ein Farbstoff, auf die Faser aufzieht. Man verwendet hierbei 5—15 Proz. Imprägnierungsmittel, bezogen auf das Warengewicht und arbeitet auf der Haspelkufe, der Waschmaschine u. ä. bei einem Flottenverhältnis von 1:10 und 1:20 und längerer Behandlungsdauer (das sind somit 5—10 g/Liter, mithin an Paraffin rund 0,05 bis 0,3proz.), während nach dem Padding- oder Foulard-Verfahren viel mehr, nämlich 30—100 g des Imprägniermittels im Liter genommen werden.

Auch im Schrifttum finden sich Angaben, denen zufolge konzentriert positiv geladene Emulsionen sich in bezug auf Eindringungsvermögen (und sogenannte Substantivität) anders verhalten sollen als verdünnt positiv geladene Emulsionen[9]).

Anläßlich unserer Arbeiten über porös-wasserabweisende Imprägnierung haben wir unter den folgenden Versuchsbedingungen bei Imprägnierzeiten bis zu 300 Sekunden keine wirklich deutlichen Anzeichen einer Baderschöpfung oder eines wesentlichen Badauszuges feststellen können. Vor allem konnte gezeigt werden (vgl. Tab. I), daß Imprägnierflotten mit einer konzentriert um-

[9]) Vgl. diesbezüglich auch (19).

geladenen Emulsion keinen größeren Badeauszug ergaben als verdünnt umgeladene Emulsionen.

Die Durchführung der Versuche gestaltete sich im einzelnen wie folgt:

Zur Verwendung gelangten Paraffin- bzw. Talgdispersionen, die 27,46 Proz. Paraffin bzw. Rindertalg, 13,05 Proz. Aluminiumazetat, fest, wasserlöslich, 9,15 Proz. Knochenleim, 1,37 Proz. tetralinsulfosaures Natrium und 48,97 Proz. Wasser enthielten. 40 g dieser Dispersion wurden mit 1000 ccm Wasser von 40° C verdünnt, um die Gebrauchsflotten zu erhalten. Diese wiesen somit einen Gehalt von 1,06 Proz. Paraffin bzw. Rindertalg, 0,50 Proz. Aluminiumazetat, fest, wasserlöslich und 0,35 Proz. Knochenleim auf. Mit solchen konzentriert und verdünnt positiv geladenen Paraffin- bzw. Talgdispersionen wurden vor und nach dem Imprägnieren bei 40° C Rückstandsbestimmungen durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, daß der Trockenrückstand bei 105° C, den die Imprägnierflotten nach dem Behandeln des Textilgutes ergaben, stets, wenn auch nur wenig, geringer war als in der ursprünglichen Paraffin- bzw. Talg-Dispersion gleicher Anfangskonzentration. Das Textilmaterial nimmt also, abgesehen von der bloß aufgesaugten Flottenmenge, zusätzlich Emulsionsbestandteile aus dem Bade auf. Die hierbei erhaltenen Werte (= Flottenauszug), ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich in der Imprägnierflotte vorhandenen festen Emulsionsbestandteile, wie sie nach dem Trocknen bei 105° C erhalten wurden, sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Wie sich aus den in Tabelle I zusammengestellten Werten ergibt, kann weder bei Wolle noch bei Baumwolle von einer wirklichen Substantivität der konzentriert positiv geladenen Emulsion im engeren Sinne die Rede sein. Dies gilt sowohl für die Paraffin- als auch für die Talg-Emulsionen. Ein Flottenauszug von nur wenigen Prozenten ist an sich gering. Noch kleiner sind die Unterschiede zwischen den beiden geprüften Emulsionsformen, die ohne weiteres als praktisch bedeutungslos erkannt werden können.

Das in der Praxis bekannte sogenannte „Ausziehverfahren" arbeitet, wie obenerwähnt, mit recht geringen Badkonzentrationen und nimmt längere Zeit in Anspruch. Die langsame Aufnahme von Imprägniermitteln nach dem sogenannten „Ausziehverfahren" ist nicht zu verwechseln mit der ebenso weitgehenden wie rasch erfolgenden Anreicherung von z. B. Wollfarbstoffen auf Wolle beim echten „Aufziehverfahren".

Die Flotten zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren zeigen in Wechselwirkung mit den kolloiden Textilfasern im Sinne des früher gebrachten Schemas sub a) bis c) etwa folgendes Verhalten.

Zu a): Die Kapillarkräfte der Fasern werden durch die Besetzung eines Teiles der äußeren und inneren Faseroberfläche mit wasserunlöslichen und faserfremden Stoffen, wie Paraffin, Wachs u. dgl., die einen hohen Randwinkel aufweisen, so daß ein Benetzen durch auftropfendes Wasser nicht möglich oder erschwert ist, herabgesetzt. Je größer der Paraffingehalt in der Behandlungsflotte bis zu einem Optimalgehalt ist, um so mehr lagert hiervon nach dem Zerstören der Emulsion beim Trocknen der imprägnierten Ware auf der Faser und desto eher ist mit einem guten Abperleffekt und mit einer geringeren Wasseraufnahme zu rechnen.

Tabelle I. Flottenauszug verschiedener konzentriert bzw. verdünnt positiv geladener Paraffin- bzw. Talg-Emulsionen. Imprägnierungsart: Tauchen und Kneten mit Zwischenabquetschung.

Textilmaterial	Imprägnierzeit Sek.	Paraffin-Emulsion konz. pos. gel. Flottenauszug Proz.	Paraffin-Emulsion verd. pos. gel. Flottenauszug Proz.	Talg-Emulsion konz. pos. gel. Flottenauszug Proz.	Talg-Emulsion verd. pos. gel. Flottenauszug Proz.
Wolle, ungefärbt	15	4,6	4,3	—	—
	30	5,8	8,3	5,4	6,6
	60	8,7	13,4	—	—
	300	13,9	18,8	—	—
Wolle, grau gefärbt	15	2,6	2,3	—	—
	30	4,9	4,5	4,0	4,8
	60	5,1	5,9	—	—
	300	10,6	12,8	—	—
Baumwolle	15	2,2	1,5	—	—
	30	2,7	2,4	2,1	2,3
	60	6,2	6,2	—	—
	300	7,9	8,6	—	—

Zwischen Abperleffekt und Wasseraufnahme bestehen offensichtlich enge Beziehungen, doch ist es bisher nicht gelungen, bei noch so gutem Abperleffekt die Wasseraufnahme gänzlich zu vermeiden.

Der porös-wasserabweisende Imprägniereffekt kann andererseits bei Verwendung zu fein dispergierter Paraffinteilchen wieder zurückgehen. Man kann dies dann feststellen, wenn Paraffindispersionen, welche etwa zu oft durch hochleistungsfähige Homogenisiermaschinen durchgehen und daher zu kleine Teilchen besitzen, verwendet werden; der damit erzielte Abperleffekt bzw. die dadurch bedingte Verminderung der Wasseraufnahme sind schlechter als bei Verwendung von Paraffindispersionen mit üblicher Teilchengröße, die man als optimal ansehen kann.

Zu b): Der Leim, der bei der Herstellung der Paraffinemulsion die Funktion eines Schutzkolloids hat und vorzugsweise die Stabilität der gebildeten Paraffindispersion gewährleistet, übernimmt nach dem Behandeln der Textilfaser mit der Imprägnierflotte eine andere Funktion. Der Leim tritt anscheinend teilweise mit den Hydrolysaten des Aluminiums bzw. des Zirkons in eine noch nicht geklärte Wechselwirkung. Vermutlich ergibt Leim aus diesem Grunde keine Verminderung des porös-wasserabweisenden Effektes, sofern er nicht im Überschuß zur Anwendung gelangt und dann infolge seiner Hydrophilie die Affinität zu Wasser wieder steigert.

Daß vermutlich eine Wechselwirkung zwischen Eiweißstoff und den mehrwertigen Metallsalzen auftritt, kann man dadurch wahrscheinlich machen, daß man Textilien einmal mit wasserlöslichen Aluminiumsalzen allein und das anderemal mit der gleichen Menge Aluminiumsalz in Gegenwart entsprechender Mengen Leim (in beiden Fällen ohne Paraffin) imprägniert. Obwohl man zunächst unterstellen könnte, daß der Leim als wasserlösliche hydrophile Komponente den Imprägniereffekt durch Erleichterung der Netzwirkung beim Beregnen mit Wasser beeinträchtigen müßte, ist der porös-wasserabweisende Effekt im Falle des Systems Eiweißstoff-wasserlösliches Aluminiumsalz größer, als wenn man das wasserlöslicheAluminiumsalz allein verwendet. Freilich müssen hierbei Eiweißstoff und polyvalentes Metallsalz (Aluminium- bzw. Zirkonsalze) aufeinander abgestimmt werden, um die teilweise Verhornung vermutlich des Metallsalzrückstandes und auch des Leims im imprägnierten Gewebe insbesondere bei schärferem Trocknen zu bewirken und schädliche Überschüsse des Leims zu verhindern.

Wichtig ist für die Güte des Imprägniereffektes noch die richtige Auswahl der Leimsorte.

Neben Leim wird in den letzten Jahren auch ein Schutzkolloid vom Typ der kolloidlöslichen Zelluloseäther (Tylose) verwendet.

Es ist auf möglichste Schaumfreiheit zu achten, da sonst Fleckenbildung sowie die Abscheidung von Paraffinkristallen auf der imprägnierten Ware nur schwer zu vermeiden sind.

Zu c): Von den drei Komponenten, welche die Mittel zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren im allgemeinen aufweisen, zeigen die Salze der polyvalenten Metalle den höchsten Dispersitätsgrad und dementsprechendes Eindringungsvermögen in die Faser. Sie bedingen die eigentliche Tiefenwirkung beim porös-wasserabweisenden Ausrüsten. Untersuchungen, welchen Grad von Eindringungsvermögen in die Faser derartige Metallsalze, wie vorzugsweise Aluminium- oder Zirkonsalze besitzen, liegen leider nicht vor, ebenso auch nicht über die Frage, welche Konstitution die eingelagerten Salze nach dem Imprägnieren, Trocknen und eventuellen Umsetzen mit Eiweißstoffen aufweisen, bzw. welche Mengen derartiger wahrscheinlich als Adsorptionsverbindungen anzusehender Körper sich hierbei bilden.

Abgesehen hiervon kann man sich den kolloidchemischen Vorgang in Wechselwirkung mit dem Fasermaterial etwa in folgender Weise vorstellen, wobei als Grundlage der nachstehenden Ausführungen das Fasermodell nach Frey-Wyssling (20) benützt wurde.

Wie aus der Fig. 2 hervorgeht, bauen sich die Textilfasern im allgemeinen wie folgt auf:

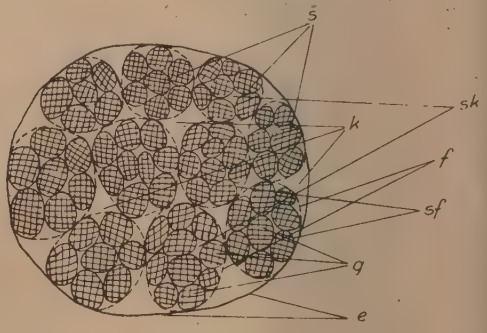


Fig. 2

e = Einzelfaden der Textilfasern,
f = mikroskopische Fibrillen,
k = mikroskopische Kapillarräume,
sf = submikroskopische Fibrillen (Mikrofibrillen),
sk = submikroskopischer Kapillarraum,
g = homogene Gitterbereiche,
s = intermizellare Spalten.

Hiernach hat man sich den einzelnen Textiladen als ein Bündel von mikroskopischen Fibrillen (strichliert umrandet) vorzustellen, zwischen denen mikroskopische Kapillarräume, die die kapillare Saugwirkung des Textilfadens bedingen, vorhanden sind.

Die mikroskopischen Fibrillen bestehen ihrerseits wieder aus Bündeln submikroskopischer Fibrillen (Mikrofibrillen, quadratisch schraffiert). Der Raum zwischen den Mikrofibrillen umfaßt den submikroskopischen Kapillarraum; er ist nach dem Befund von Frey-Wyssling sehr heterokapillar. Verhältnismäßig wenige grobe Spalten und Hohlräume mit einem Durchmesser von beiläufig 50—130 Å wechseln mit vielen feinen Kapillaren mit einem Durchmesser von etwa 10 Å ab. Der submikroskopische Kapillarraum bedingt die kapillare Saugwirkung der Faser im trockenen Zustand auf das im mikroskopischen Kapillarraum befindliche Wasser.

Die submikroskopischen Fibrillen (Mikrofibrillen) bestehen aus homogenen Gitterbereichen (Mizellen bzw. Makromolekülbündel), die durch intermizellare Spalten (Durchmesser etwa 10 Å) zerklüftet sind. Das aus den submikroskopischen Kapillaren in den intermizellaren Raum eindiffundierende Wasser bedingt die Quellung des Gewebefadens (intermizellare Quellung). Dringt die Benetzungsflüssigkeit, z. B. Wasser, wässerige Lösungen und so fort, selbst zwischen die einzelnen Makromoleküle der Mizelle ein, so spricht man von einer intramizellaren Quellung. Die beim Tränken des Textilgutes mit Behandlungsflotten zur porös-wasserabweisenden Ausrüstung vorhandenen Ausführungsbedingungen lassen allerdings eine intramizellare Quellung der Gewebefäden beim porös-wasserabweisenden Imprägnieren als wenig wahrscheinlich ansehen.

In Berührung mit der Imprägnierungsflotte wird das Textilgut die wässerige Paraffindispersion zunächst unverändert aufnehmen. Wenn die Dispersion in die mikroskopischen und schließlich in die submikroskopischen Kapillarräume eindringt, verjüngen sich die Querschnitte der Kanäle und Klüfte immer mehr, so daß sich das verhältnismäßig grobdisperse Paraffin, dessen Teilchen im Durchschnitt 1 bis $20 \cdot 10^{-5}$ cm groß sind, größtenteils schon in dem mikroskopischen Hohlraumsystem, also im wesentlichen nur an der Oberfläche des Textilfadens, abscheidet. Man kann diesen Vorgang mit dem Filtrationsprozeß vergleichen. Die „Dochtwirkung" des Gewebes wird schon allein durch die mehr oberflächlich anhaftenden Paraffinteilchen beachtlich gemindert.

Die kolloiden Sole der Eiweißverbindungen im besonderen des Leims und der polyvalenten Salze, sind feindisperser. Ihr Gehalt an Teilchen von der Größenordnung 10—100 Å ist ein beträchtlicher. Dementsprechend vermögen diese Verbindungen unter Entmischung der Emulsion (siehe oben) ohne weiteres in die gröberen, zum Teile vielleicht auch in die feineren Kapillaren der submikroskopischen Kapillarräume einzudringen. Die feinstdispersen Anteile besonders der Lösungen polyvalenter Salze sind klein genug, um sogar in die intermizellaren Räume zu diffundieren, besonders dann, wenn diese infolge Wasseraufnahme unter Querschnittsvergrößerung aufgequollen sind. Aus diesem Grunde gelangen die polyvalenten Salze bzw. deren Hydrolysate zum Teil in den tieferen Faserschichten zur Abscheidung, so daß ihre sogenannte „Tiefenwirkung" verständlich ist. Durch die Kombinationswirkung von Leim und Aluminium-(Zirkon)-salzen neben Paraffin wird die Faser-(Gewebe)-Dochtwirkung zusätzlicherweise verringert.

Über das Zustandekommen des porös-wasserabweisenden Effektes kann man sich folgendes Bild machen. Der Imprägniereffekt setzt sich aus folgenden Wirkungskomponenten zusammen:

1. Durch die Verwendung von streng hydrophoben Stoffen mit großem Randwinkel und hoher Grenzflächenspannung gegenüber Wasser wird zunächst ein mehr oberflächlich orientierter deutlicher „Abperleffekt" hervorgerufen. (Das heißt Wasser auf imprägnierte Faser aufgespritzt perlt in Tropfenform ab.) Im engen Zusammenhang damit steht eine durch teilweise Abdeckung der zahlreichen hydrophilen Stellen der Faser mit den wasserabstoßenden Paraffinteilchen hervorgerufene Dochtwirkungsherabsetzung, demnach eine verringerte „Wasseraufnahmefähigkeit", kurz „Wasseraufnahme" genannt, des so ausgerüsteten Textilmaterials.
2. Zur Erzielung eines (relativ) guten porös-wasserabweisenden Effektes gehört aber noch die Verringerung der „Wasserdurchlässigkeit", die zweierlei Wurzel haben kann. Einerseits werden die Porenquerschnitte im Gewebe durch den oberflächlichen Auftrag faserfremder Körper verringert[10]), andererseits werden die kapillaren

[10]) Dies ist im allgemeinen die Regel. In besonderen Fällen können abstehende flüssige Faserenden durch die Imprägnierung mit dem Textilfaden verklebt werden, wodurch der Porenquerschnitt und damit die Luftdurchlässigkeit sogar um geringe Werte zunehmen kann (Mecheels).

Saugkräfte der hydrophilen Textilfasern „(Dochtwirkung") sowohl durch den Einbau hydrophober, wasserabweisender Aluminium- bzw. Zirkonsalze (in Verbindung mit irreversibel denaturierten Eiweißstoffen) in den tieferen Faserschichten, wie auch schon an der Oberfläche der Faser — durch die Ablagerung der gröber dispersen Paraffinteilchen — zusätzlicherweise zurückgedrängt. Es müssen also sowohl die oberflächlichen wie auch die tiefer liegenden Faserteile mit wasserabstoßenden Mitteln besetzt werden. Je größer bis zu einer Optimalgrenze der Gehalt an wasserabweisenden faserfremden Stoffen ist, um so besser ist der porös-wasserabweisende Effekt, wobei

3. eine Verbesserung des porös-wasserabweisenden Effektes hinsichtlich seiner Waschfestigkeit durch Wahl entsprechender Metallsalzkomponenten, wie von Zirkonsalzen, sowie durch Mitverwendung anderer, die Hydrophilie verringernder Stoffe, z. B. von Formaldehyd, möglich ist.

V.

Diesen verschiedenen Wirkungskomponenten des porös-wasserabweisenden Effektes müssen die Prüfverfahren zur Bestimmung desselben entsprechen. Dies geschieht

a) durch die Bestimmung der *„Wasseraufnahme"* beim Beregnen[11]) in verschiedenen Apparaten, z. B. im Beregnungsapparat nach Mecheels (21), nach Bundesmann (22), nach Franz und Henning (23), sowie nach Klingelhöfer, Mendrzyk und Sommer (24), bzw. beim Eintauchen des Textilmaterials in Wasser und nach dem Ausschleudern, z. B. im Apparat nach Becker (25).

b) Durch die Bestimmung der durch das porös-wasserabweisend imprägnierte Gewebe beim Beregnen in obigen Apparaten durchgeschlagenen Wassermenge, *„Wasserdurchlässigkeit"* bzw. beim Einwirken einer hydrostatischen Wassersäule durch die Ermittlung des hierzu notwendigen Druckes im Wasserdruckprüfer nach Schopper.

Mecheels (21) hat als erster einen Beregnungsapparat mit Friktion des Gewebes vorgeschlagen und konstruiert. Nach seinen Angaben wird die Zeit gemessen, bis zu welcher der erste Tropfen von der Unterseite des Gewebes abfällt (Wasseraustritt) und die durchgelaufene Menge an Wasser, welche in einer bestimmten Zeit aufgefangen wird. Je weniger Wasser in einer bestimmten Zeit durch das Gewebe geflossen ist, bzw. je später der erste Tropfen Wasser auf der Unterseite des geriebenen Gewebes abfällt, desto besser ist der porös-wasserabweisende Effekt. Nicht vorgeschlagen hat Mecheels die Bestimmung der Wasseraufnahme des beregneten Gewebes, obwohl dies mit seinem Apparat möglich ist.

Klingelhöfer, Mendrzyk und Sommer (24) haben vor kurzem eine erschöpfende Arbeit veröffentlicht, bei welcher auch das gesamte Schrifttum berücksichtigt wurde. Diese Arbeit behandelt die wesentlichsten der bisher bekanntgewordenen Verfahren und kommt zu folgendem Ergebnis: „Für die Bewertung ist stets nur die unter den verschiedenen aber in sich konstanten Prüfbedingungen aufgenommene Wassermenge allein ausschlaggebend. In jedem Falle entspricht einer besseren Imprägnierung die kleinere Wasseraufnahme." Dieser Aussage wird man sich im großen und ganzen anschließen müssen. Die Bestimmung der Wasseraufnahme zeigt in der Tat bei den verschiedenen Beregnungsapparaten eine einigermaßen zufriedenstellende Konstanz, während es andererseits dem erfahrenen Prüfer bekannt ist, daß die Ermittlung der durchgelaufenen Wassermenge (Prüfung auf Wasserdurchlässigkeit bzw. Wasserdichtigkeit) bei Verwendung der obenerwähnten Beregnungsapparate vielfach starken Schwankungen unterliegt.

Um zu einem einigermaßen verläßlichen Ergebnis zu kommen, ist es gerade bei der Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit erforderlich, eine große Anzahl von Einzelversuchen durchzuführen, da die durchgeflossene Wassermenge weitgehend von der Beschaffenheit des Textilgutes, vor allem von Webefehlern, abhängig ist. Man kann ohne starke Übertreibung sagen, daß bei dieser Prüfungsart nicht zum wenigsten auch die Mängel und Fehler der Textilien mitgeprüft werden. Zu dem gleichen Ergebnis kommt T. Henning (26).

Da die Bestimmung der Wasseraufnahme allein nicht immer genügt (27), kann die Wasserdurchlässigkeitsprüfung, das ist die Ermittlung der durchgeflossenen Wassermenge, trotz ihrer bei porös-wasserabweisenden Imprägnierungen

[11]) Der technische Ausschuß der Fachgruppe Textilveredlungsindustrie, Berlin W 15, nennt diese Bestimmung „stark herabgesetzte Wasseraufnahmegeschwindigkeit", worunter die zahlenmäßige Bestimmung der Wasseraufnahme innerhalb einer gewissen Beregnungszeit verstanden wird.

geringen Verläßlichkeit und unter Berücksichtigung der starken Streuungen der beim Beregnen erhaltenen Werte als Ergänzung vorgenommen werden.

Hingegen ist die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit nach der Methode des hydrostatischen Wasserdrucks, namentlich bei dichter eingestellten Stoffen, durchaus empfehlenswert. Bei diesen kommen starke Ungleichmäßigkeiten sowieso nicht in Frage und die im Vergleich gegenüber den Beregnungsapparaten schnellere Arbeitsweise ist oft von Vorteil. Umgekehrt erlaubt zuweilen, besonders bei stark imprägnierten und sehr dichten Tuchen, erst diese Methode Unterschiede aufzuzeigen, während die Bestimmung des porös-wasserabweisenden Imprägniereffektes durch Beregnung hier nur bedingt zum Ziele führt.

Neben den genannten Bestimmungsmethoden kennt die Praxis seit langem die einfache „Muldenprobe". Diese Methode gestattet eine Prüfung der „Wasserdichtigkeit". Sie ergibt bei sehr dichten imprägnierten Stoffen oder bei wirklich bzw. nahezu wasserdichten Stoffen eine brauchbare Bewertung, ist aber für die Messung des porös-wasserabweisenden Imprägniereffektes weniger im Gebrauch.

Tauchverfahren (Esslingen, Becker usw.) kommen eher für Betriebskontrollen in Frage (24).

Schließlich sei noch auf die Bestimmung des Abperleffektes nach dem sogenannten Einzeltropfverfahren (28) kurz hingewiesen. Der Bestimmung des Abperleffektes ist im allgemeinen die zuverlässigere Wasseraufnahme-Bestimmung beim Beregnungsversuch vorzuziehen[12]), um so mehr, als ein guter Abperleffekt keineswegs eine geringe Wasserdurchlässigkeit im Gefolge haben muß. Vergleiche G. Durst (29).

Über den Wert einiger der oben genannten Methoden orientieren auch die in den folgenden Tabellen angeführten Zahlenwerte, die anläßlich einer größeren Arbeit über porös-wasserabweisende Imprägnierungsmittel erhalten wurden.

Wie bereits auf Seite 76 erwähnt, wurden die vorliegenden Untersuchungen durch Angaben im Schrifttum veranlaßt, nach denen konzentriert umgeladene Emulsionen im Vergleich zu solchen, welche verdünnt positiv aufgeladen wurden, bei gewitterigen Störungen einen besseren Imprägniereffekt ergeben sollen. Solche Hinweise finden sich bei Lassé (30), der aussagt, daß „alle die Verfahren, bei welchen in wässeriger Lösung imprägniert wird, an dem Übelstande leiden, daß die Bäder rasch ausflocken und schon auf atmosphärische Einflüsse, kurz gesagt, auf das Wetter reagieren", sowie bei Friedrich (18), wonach Paraffinemulsionen gegenüber der elektrischen Ladung der Luft empfindlich sein sollen[13]).

Es war nun interessant, festzustellen, wie weit solche bisher ohne experimentelle Zahlenbelege gemachten, von vornherein wenig glaubhaften Behauptungen im Schrifttum sich bei der Überprüfung aufrecht erhalten lassen. Es wurden daher sowohl die Emulsionsbereitungen wie auch die Imprägnierversuche im großtechnischen Ausmaß auf einem Foulard unter dem Einflusse atmosphärischer elektrischer Entladungen, also bei Gewitterstimmung, sowohl mit konzentriert positiv als als auch mit verdünnt positiv aufgeladenen Emulsionen vorgenommen. Diese Versuche waren um so interessanter, als auch derzeit sehr beachtliche Mengen verdünnt aufgeladener Emulsionen in der Großpraxis Verwendung finden und es durchaus unverständlich wäre, warum der Gebrauch solcher angeblich unter atmosphärischen elektrischen Störungen empfindlicher bzw. nicht brauchbarer Emulsionen nicht unterbunden wird. Die bei der Untersuchung erhaltenen Werte sind in den Tabellen II bis IV zusammengefaßt. Zur Verwendung gelangten ein Baumwollstoff mit einem Quadratmetergewicht von 131 g/m² und Paraffinemulsionen, die 1,06 Proz. Paraffin in der Behandlungsflotte enthielten. Die Versuche bzw. Messungen wurden in allen Belangen unter identischen Bedingungen durchgeführt. Wie hier vor-

[12]) Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß bei der Bestimmung des porös-wasserabweisenden Effektes eine eventuelle Fehlermöglichkeit beachtet werden muß. Zuweilen werden die imprägnierten Waren noch mit Seife bzw. synthetischen Waschmitteln und Soda gereinigt. Wenn nicht durch gründliches Spülen die Seife bzw. die synthetischen Waschmittel vollständig aus dem Gewebe entfernt worden sind, so kann der Fall eintreten, daß durch die Anwesenheit geringer Seifen- oder Waschmittel- bzw. Soda-Mengen bei der Bestimmung des porös-wasserabweisenden Imprägniereffektes Fehler entstehen. Besteht der Verdacht auf eine solche Eventualmöglichkeit, dann ist es erforderlich, vor der Prüfung die imprägnierten Textilien durch sorgfältiges Spülen von allen Resten kapillaraktiver Stoffe zu befreien.

[13]) Auf ein nur scheinbares Äquivalent soll hier noch aufmerksam gemacht werden. Es ist bekannt, daß Milch zuweilen unter dem Einfluß von Gewitterstimmung gerinnen kann. Diese Erscheinung hat offensichtlich irrtümlicherweise zu Analogieschlüssen bei Paraffinemulsionen geführt. Die Gerinnung der Milch bei atmosphärischen elektrischen Störungen bzw. in heißer und schwüler Sonnenluft ist aber etwas völlig anderes, da sie nämlich auf die Tätigkeit von Mikroorganismen, insbesondere von labbildenden Bakterien, zurückzuführen ist.

16-13-102-1

Tabelle II. Einzelwerte aus den Versuchen mit dem Mecheels-Beregnungsapparat*).

Paraffin-Emulsion					
konzentriert positiv aufgeladen			verdünnt positiv aufgeladen		
Wasseraufnahme Proz.	Zeit bis 1. Tropfen Sek.	Durchgeflossene Wassermenge ccm	Wasseraufnahme Proz.	Zeit bis 1. Tropfen Sek.	Durchgeflossene Wassermenge ccm
50,0	1	483	48,8	3	686
52,8	3	1007	46,9	2	670
51,8	2	675	50,9	1	650
55,3	2	497	48,5	2	614
52,8	1	495	48,0	2	692
52,8	2	517	51,6	2	584
49,9	4	573	50,6	2,5	493
56,8	1,75	1108	51,1	3,5	473
53,7	2,5	640	49,8	3,5	404
52,3	2,5	443	53,5	3	624
Mittel: 52,8	2,2	644	50,0	2,5	589

*) Sämtliche Textilproben gemäß dieser und der folgenden Tabellen wurden nach dem Imprägnieren und Trocknen 24 Stunden der Ruhe überlassen, bevor sie der analytischen Untersuchung unterzogen wurden.

Tabelle III. Einzelwerte aus den Versuchen mit dem Bundesmann-Beregungsapparat.

Paraffin-Emulsion					
konzentriert positiv aufgeladen		verdünnt positiv aufgeladen			
		Probe a)		Probe b)	
Wasseraufnahme Proz.	Durchgeflossene Wassermenge ccm	Wasseraufnahme Proz.	Durchgeflossene Wassermenge ccm	Wasseraufnahme Proz.	Durchgeflossene Wassermenge ccm
60,7	72	55,1	54,7	53,4	61,7
61,8	73	54,6	51,7	53,9	55,0
60,3	76	55,1	63,7	52,6	90,0
63,9	86	59,7	62,5	58,5	79,0
60,8	60,5	58,6	63	54,6	72,5
60,0	61	53,0	51,5	54,7	60,0
61,7	65,7	55,7	59	55,2	71,0
59,4	60,0	54,8	59,0	—	—
Mittel: 61,0	69,2	55,8	58,1	54,7	70

Tabelle IV. Einzelwerte aus den Versuchen mit dem Wasserdruckprüfer nach Schopper.

Paraffin-Emulsion			
konzentriert positiv aufgeladen	verdünnt positiv aufgeladen		
	Probe a)	Probe b)	
Wassersäule bis 3. Tropfen mm	Wassersäule bis 3. Tropfen mm	Wassersäule bis 3. Tropfen mm	
104	92	86	
104	82	101	
85	91	101	
104	90	103	
95	91	101	
85	100	100	
91	101	85	
87	100	86	
Mittel: 94	93	95	

weggenommen sei, ergaben diese Untersuchungen folgende Resultate:

1. Der Gebrauchswert der Emulsion leidet nicht, auch wenn die Emulsionen während Gewitterstimmung bereitet wurden oder zur Anwendung gelangten.
2. Es besteht in bezug auf die Stabilität und die Imprägniereffekte keinerlei Unter-

schied zwischen Emulsionen, die unter dem Einfluß atmosphärischer elektrischer Ladungen einerseits konzentriert, andererseits verdünnt positiv aufgeladen wurden.

3. Es besteht kein sogenannter „Gewittereffekt".

Vergleichsweise sei erwähnt, daß die Wasseraufnahme des nicht imprägnierten Baumwollstoffes im Beregnungsapparat nach Mecheels rund 150 Proz. und die durchgeflossene Wassermenge beim nicht imprägnierten Stoff rund 5 Liter war (siehe Tabelle II).

Obwohl obiger Befund völlig eindeutig war, wurde an einem zweiten Tage der gleiche Baumwollstoff mit einer wieder während atmosphärischer elektrischer Störungen verdünnt positiv aufgeladenen Paraffinemulsion porös-wasserabweisend imprägniert (Probe b) und geprüft. Im Mittel von 10 Einzelversuchen wurde gefunden:

Wasseraufnahme	52,1 Proz.
Zeit bis 1. Tropfen	2,5 Sekunden
Durchgeflossene Wassermenge	639 ccm.

Diskussion der Ergebnisse.

Die obigen Werte zeigen die größten Streuungen bei der Bestimmung der durch das Gewebe durchgelaufenen Wassermenge nach der Methode Mecheels, nämlich je Versuchsreihe etwa 65 bis 120 Proz.[14]). Auch die mit dem Beregnungsapparat nach Bundesmann gemessenen, durch das Gewebe durchgeflossenen Wassermengen weisen je Versuchsreihe immerhin noch Schwankungen von etwa 25—65 Proz. auf. Die Schwankungen sind bei letzterem Apparat nicht so bedeutend wie bei der Beregnungsprobe nach Mecheels, offensichtlich wegen der im Beregnungsapparat nach Bundesmann verwendeten, im Vergleich zum Apparat nach Mecheels kleineren, daher von den Ungleichmäßigkeiten des Gewebes weniger abhängigen Gewebefläche, durch welche das Wasser hindurchfließen kann. Eine Bewertung des porös-wasserabweisenden Imprägniereffektes auf Grund der Wasserdurchlässigkeitszahlen allein kann daher nur mit allem Vorbehalt geschehen.

[14]) Von einer Beurteilung der Meßwerte des „Wasseraustrittes", das ist das Fallen des ersten Tropfens, ist wegen noch größerer prozentualer Schwankungen abgesehen worden. Der „Wasseraustritt" im Mecheelsschen Apparat unterliegt zufolge der Konstruktion des Apparates besonders starken Streuungen.

Hingegen sind die *Wasseraufnahme*zahlen, wie sie sowohl mit dem Beregnungsapparat nach Mecheels als auch mit dem Apparat nach Bundesmann ermittelt wurden, beachtlich konstanter. Die Streuungen bewegen sich je nach Versuchsreihe um etwa 15 Proz.

Die Wasserdruckproben nach Schopper zeigen wieder etwas größere Schwankungen, nämlich um etwa 25 Proz. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß der zur Prüfung verwendete Baumwollstoff verhältnismäßig dünn war, so daß auch geringe Gewebefehler bei dieser Probe schon stark in Erscheinung treten. Bei dicht geschlagenen Tuchen sind die Schwankungen im allgemeinen bei der Wasserdruckprobe nach Schopper erheblich geringer.

In jedem Falle zeigen die nach der einen oder anderen Methode geprüften, im großen porös-wasserabweisend imprägnierten Gewebe, daß ein Unterschied zwischen konzentriert positiv und verdünnt positiv aufgeladener Emulsion, wenn diese etwa unter dem Einfluß atmosphärischer elektrischer Ladungen bereitet oder verwendet wurden, weder in bezug auf die Stabilität der Paraffinemulsionen noch in bezug auf die erzielten porös-wasserabweisenden Imprägniereffekte besteht.

Der letzte Teil der experimentellen Untersuchungen beschäftigte sich mit der im Schrifttum anzutreffenden Behauptung, daß konzentriert positiv geladene Paraffinemulsionen im Vergleich zu verdünnt positiv aufgeladenen Paraffinemulsionen gleicher Konzentration — an sich — eine bessere porös-wasserabweisende Wirkung ergeben.

Es wurde deshalb eine größere Anzahl von Versuchen durchgeführt, die auszugsweise im Ergebnis hier gebracht werden sollen. Ungefärbter Wollstoff vom Quadratmetergewicht 216 g/m² wurde mit einerseits konzentriert, andererseits mit verdünnt aufgeladenen Emulsionen, die je 1,06 Proz. Paraffin enthielten, im laboratoriumsmäßigen Maßstabe bei verschiedenen Behandlungszeiten imprägniert. Es herrschte hierbei keine gewittrige Stimmung, d. h. die Atmosphäre war frei von atmosphärischen elektrischen Störungen.

Die Imprägnierung wurde bei folgenden Behandlungszeiten durchgeführt, wobei die Behandlungsart grundsätzlich gleich war, aber infolge der verschiedenen zeitlichen Erstreckung geringe Variationen zeigte, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung hervorgeht.

Behandlungszeit:	Behandlungsart:
15 Sekunden	Tauchen in die Imprägnierflotte und 10mal Kneten ohne Zwischenabquetschung, dann Herausnehmen aus der Flotte und zwischen Weichgummiwalzen abquetschen.
30 Sekunden	Tauchen in die Imprägnierflotte und 5mal Kneten während 15 Sekunden, dann zwischen Weichgummiwalzen abquetschen, in der Imprägnierflotte innerhalb von 15 Sekunden wieder 5mal kneten, dann nochmals abquetschen.
60 Sekunden	Tauchen in die Imprägnierflotte und 5mal kneten während 30 Sekunden, zwischen Weichgummiwalzen abquetschen, in der Imprägnierflotte neuerdings innerhalb von 30 Sekunden 5mal kneten, dann nochmals abquetschen.
300 Sekunden	Tauchen in die Imprägnierflotte und 5mal während 150 Sekunden kneten, zwischen Weichgummiwalzen abquetschen, in der Imprägnierflotte innerhalb von weiteren 150 Sekunden nochmals 5mal kneten und schließlich abquetschen. Der Abquetscheffekt betrug 100 Proz., bezogen auf das Gewicht des angewandten Wollstoffes. Getrocknet wurde auf dem Spannrahmen bei 78—82° C innerhalb von 30 Minuten.

Vor der Prüfung des porös-wasserabweisenden Effektes wurden sämtliche Proben mindestens 24 Stunden an der Luft lagern gelassen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tabellen V—VII zusammengefaßt.

Tabelle V.

Resultate mit dem Beregnungsapparat nach Mecheels: Mittelwerte aus je 10 Einzelversuchen.

Imprägnierzeit	Paraffin-Emulsion					
	konzentriert positiv aufgeladen			verdünnt positiv aufgeladen		
	Wasseraufnahme	Zeit bis 1. Tropfen	Durchgeflossene Wassermenge	Wasseraufnahme	Zeit bis 1. Tropfen	Durchgeflossene Wassermenge
Sek.	Proz.	Sek.	ccm	Proz.	Sek.	ccm
15	76,3	6,7	327	80,2	12,5	303
30	73,9	14,3	147	70,9	16,3	151
60	75,4	13,7	96	66,6	19,3	111
300	71,2	13,0	98	69,5	14,5	93

Tabelle VI. Resultate mit dem Beregnungsapparat nach Bundesmann; Mittelwerte aus 12 Einzelbestimmungen.

Imprägnierzeit	Paraffin-Emulsion			
	konzentriert positiv aufgeladen		verdünnt positiv aufgeladen	
	Wasseraufnahme	Durchgeflossene Wassermenge	Wasseraufnahme	Durchgeflossene Wassermenge
Sek.	Proz.	ccm	Proz.	ccm
15	79,9	149	79,1	109
30	85,5	102	92,7	115
60	81,3	96	72,1	78
300	75,9	93	77,1	94

Tabelle VII.

Resultate mit dem Wasserdruckapparat nach Schopper; Mittelwerte aus 6 Einzelbestimmungen.

Imprägnierzeit	Paraffin-Emulsion	
	konzentriert positiv aufgeladen Wassersäule bis 3. Tropfen	verdünnt positiv aufgeladen Wassersäule bis 3. Tropfen
Sek.	mm	mm
15	118	116
30	119	119
60	117	118
300	119	119

Die in den Tabellen V bis VII gebrachten Mittelwerte aus einer großen Anzahl von Einzelbestimmungen ergeben mit Sicherheit, daß konzentriert positiv aufgeladene Paraffinemulsionen im Vergleich zu verdünnt positiv aufgeladenen Paraffinemulsionen keinen besseren porös-wasserabweisenden Imprägniereffekt bewirken.

VI.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Aufbau, sowie der Chemismus der Mittel zum porös-wasserabweisenden Imprägnieren angegeben.

2. Es wird versucht, das chemische und kolloidchemische Geschehen bei der Wechselwirkung zwischen der Behandlungsflotte und den zu imprägnierenden Textilien darzustellen.

3. Das neuere Patentschrifttum, soweit es von dem hier eingenommenen Gesichtspunkt aus von Wichtigkeit ist, wird besprochen.

4. Durchführung und Ergebnisse eigener Versuchsreihen, die sich mit der Substantivität, sowie mit dem Imprägniereffekt von positiv geladenen Paraffin-Emulsionen beschäftigen, werden gebracht.

a) Eine praktisch in Betracht kommende „Substantivität" konnte unter den in der vorliegenden Arbeit gewählten Bedingungen nicht festgestellt werden.

b) Der Imprägniereffekt erwies sich unabhängig von der Ladungsart als praktisch gleichwertig.

c) Der Imprägniereffekt erwies sich weiter als unabhängig von den äußeren Arbeitsbedingungen bei der Bereitung und der Anwendung der positiv geladenen Paraffin-Emulsionen.

d) Auf Grund der durchgeführten Messungen wird bei der Beurteilung des Imprägniereffektes nach der Beregnungsmethode der durch die imprägnierten Textilwaren aufgenommenen Wassermenge — „Wasseraufnahme" — größtes Gewicht beigemessen.

Schrifttum.

1. Vgl. z. B. Mecheels, Melliand Modell **1937**, 881.
2. Melliand Textilber. **22**, 156 (1941).
3. Pfleiderer, Wertel und Neuhaus, Melliand Textilber. **21**, 641 (1940).
4. Hauck, Klepzigs Textil-Ztg. **45**, 81 (1942); vgl. auch Westermann, Melliand Textilber. **22**, 383 (1941).
5. H. Westermann, Melliand Textilber. **22**, 383 (1941).
6. Vgl. z. B. Brit. P. 386700 (Chemische und Seifenfabrik Baumheier).
7. Bezüglich der Verwendung von Zirkonsalzen vgl. z. B.: Bennett, DRP. 439397 und Brit. P. 208142 (1925); I. G. Farbenindustrie, Franz. P. 841087; Ital. P. 363866 und 364402.
8. Chwala, Kolloid-Beih. **31**, 222 (1930); Kolloid-Z. **61**, 52, 366 (1930); Zerkleinerungschemie in Chem. Ingenieur-Technik, Bd. III (Berlin 1935), 555.
9. R. Brill und K. H. Meyer, Z. Kristallogr. **67**, 570 (1928).
10. Staudinger und Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 (1922).
11. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 15.
12. H. Staudinger, Brunner, Frey, Garbsch, Signer und Wehrli, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 24 (1929).
13. Vgl. z. B. in Chwala, Zerkleinerungschemie, a. a. O., S. 247 und A. Chwala, Kolloid-Z. **52**, 366 (1930).
14. Quincke, Ann. der Physik (4) **7**, 57 (1902); Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Auflage (1920), ferner v. Hahn, Dispersoidanalyse (Dresden und Leipzig 1928), 4; über die Begriffsbestimmungen „Emulsionen", „Dispersionen" usw. vergleiche W. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Dresden 1937) und H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1941).
15. Franz. P. 844009.
16. A. Chwala, Kolloidchemische Technologie, II. Aufl., von R. E. Liesegang (Dresden), 931 ff.
17. P. A. Thiessen und A. Eucken, Der Chemie-Ingenieur Bd. I, 4. Teil (Leipzig 1934), 258.
18. H. Friedrich, Winke für die Imprägnierung (Chem. Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld); ferner der gleiche Autor in „Deutscher Färberkalender" 1940.
19. Vgl. auch Mecheels, Melliand Textilber. **18**, 313 (1937) sowie in Praktikum der Textilveredlung (Berlin 1940), 319.
20. Frey-Wyssling, Protoplasma **27**, 372 (1937); Kolloid-Z. **85**, 148 (1938).
21. Melliand Textilber. **15**, 20 (1934); ferner in Reutlinger Jahrbuch der Textilveredlung **1934/35**, 48.
22. Melliand Textilber. **16**, 128 (1935).
23. Melliand Textilber. **17**, 926 (1936).
24. Die Prüfung von Textilien auf Wasserdichtigkeit und wasserabweisende Eigenschaften (Berlin 1940).
25. Z. ges. Textilind. **38**, 235 (1935).
26. Melliand Textilber. **20**, 87 (1939).
27. Vgl. auch Quehl, Melliand Textilber. **18**, 1002 (1937).
28. Kern, Melliand Textilber. **14**, 129 (1933).
29. Melliand Textilber. **20**, 136 (1939).
30. Melliand Textilber. **13**, 316 (1932).

Aus dem Institut für Werkstoffkunde und Festigkeitsforschung an der Technischen Hochschule Danzig.

Zähigung, Molekülgestalt und Solvatation.

(Ein Vorschlag zur Normung.)

Von H. Fromm (Danzig). (Eingegangen am 3. Dezember 1942)

I. Übersicht über die grundlegenden Zusammenhänge.

Bekanntlich ist die Zähigkeit einer (kolloiden) Lösung von der Konzentration abhängig, und zwar in der Weise, daß innerhalb einer Lösungsreihe die Zähigkeit bei wachsender Konzentration steigt. Bei der großen Bedeutung, die diese Veränderlichkeit der Zähigkeit mit der Konzentration für die Erforschung und Kennzeichnung der Lösungen und der gelösten Stoffe erlangt hat, dürfte es angebracht sein, dieser Erscheinung auch einen besonderen Namen zu geben, und es wird hierfür der Ausdruck „Zähigung" vorgeschlagen.

Das Wort „Zähigung" ist von „zähe" und „Zähigkeit" in gleicher Weise abgeleitet, wie die durchaus gebräuchliche Bildung „Festigung" von „fest" und „Festigkeit", die gleichbedeutend mit dem etwas längeren „Verfestigung" die Veränderung der Festigkeit mit der Verformung angibt. Die Wortbildung „Zähigung" ist also sprachlich und sachlich einwandfrei, kurz, wohlklingend und deutlich von „Zähigkeit" unterschieden, so daß man sich leicht an sie gewöhnen kann. Weiterhin sind leicht Übersetzungen möglich, z. B. „viscosation" neben „viscosity" bzw. „viscosité".

Zum Verständnis und zur Erklärung der Zähigung hat bekanntlich A. Einstein[1]) einen Beitrag durch eine hydrodynamische Untersuchung geliefert. Danach wird die Strömung des Lösungsmittels von der Zähigkeit η_0 durch die eingelagerten Kolloidteilchen derart beeinflußt, daß im Mittel eine höhere Zähigkeit η als Ausdruck höherer Schubspannungen (τ) und daher größerer Energiezerstreuung in Erscheinung tritt.

Für sehr geringe Konzentrationen, bei denen die von den einzelnen Teilchen wesentlich beeinflußten Strömungsbereiche sich nicht gegenseitig stören, ist die Rechnung für Kugelgestalt der Teilchen durchgeführt und liefert das bekannte Ergebnis

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + k \cdot \bar{c}_v), \qquad (1)$$

worin k eine Konstante ist und $\bar{c}_v = \frac{\bar{V}_S}{V_L}$ die Volumenkonzentration bedeutet, die sich aus dem Volumen $\bar{V}_S$ des gelösten Stoffes und dem Volumen V_L der Lösung ergibt. Auf Grund hydrodynamischer Erwägungen ist dieses Gesetz für beliebige Gestalt[2]) der Teilchen gültig, wobei die Zahl k je nach Gestalt andere Werte annimmt. Der Einfluß der Teilchengestalt kommt dabei vollständig durch die Zahl k zum Ausdruck, und k hängt auch nur von der Gestalt ab, soweit nicht die Darstellung durch einen Tensor notwendig wird. Daher wird man k zweckmäßig den „Gestaltfaktor" nennen. Er hat für Kugelgestalt den Wert 2,5.

Gleichung (1) stellt also ein sehr allgemeingültiges Gesetz für geringe Konzentrationen dar, welches die Zähigung in ihrer Grundbeziehung erfaßt. Bei allen wissenschaftlich grundlegenden Fragen sollte man also bestrebt sein, auf diese Form zurückzugehen.

Für den praktischen Gebrauch entstehen nun aber Schwierigkeiten durch die Solvatation. Denn die hydrodynamisch wirksamen Teilchen sind jetzt nicht mehr die Teilchen des gelösten Stoffes allein, sondern zu ihnen gehört die Solvathülle des Lösungsmittels, die sich fest daran lagert. Dies bewirkt eine Beeinflussung in zweifacher Richtung:

1. Der Gestaltfaktor k ist nicht durch den Molekül- oder Gruppenbau des gelösten Stoffes bestimmt, sondern durch die Gestalt der Solvathülle. Er hängt also von beiden Teilen der Stoffpaarung ab und ist überdies temperaturabhängig, weil man annehmen darf, daß die Solvathülle mit abnehmender Temperatur dicker wird und sich der Kugelgestalt mehr nähert. Schließlich wird man die Teilchen nicht immer als starr ansehen dürfen, sondern gelegentlich mit (elastischen) Veränderungen durch Art und Größe des Spannungszustandes (τ) rechnen müssen, der infolge der Strömung entsteht und so zur „Strukturviskosität" beiträgt.

2. Das in die Konzentrationsberechnung eingehende Volumen $\bar{V}_S$ umfaßt den gelösten Stoff einschließlich seiner von Temperatur und Spannungszustand abhängigen Solvathülle. Seine Bestimmung ist also im allgemeinen zu umständlich, wenn nicht überhaupt unmöglich. Damit bleibt auch die Konzentrationsangabe $\bar{c}_v = \frac{\bar{V}_S}{V_L}$ unbe-

[1]) A. Einstein, Ann. Physik, 4. Folge, **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

[2]) Geometrisch ähnliche Körper haben gleiche „Gestalt".

kannt, und man ist genötigt, auf irgendeine andere Konzentrationsangabe c zurückzugreifen. Es gilt, die hierfür geeignetste Definition der Konzentration auszusuchen.

Auch wenn man bei größeren Konzentrationen für das Gesetz der Zähigung eine allgemeinere Form, etwa

$$\eta = \eta_0 [1 + f(c, \tau)] \qquad (2)$$

annehmen muß (in der zugleich eine etwaige Strukturviskosität durch die Abhängigkeit von der Schubspannung τ berücksichtigt wird), wird man auf die grundlegende Größe des Gestaltfaktors in der Beziehung (1) geführt, wenn man den Anstieg der relativen Zähigkeit $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$ von der Konzentration Null aus bildet. Hier gilt bei Bezug auf die Konzentrationsangabe $\bar{c}_v$

$$\left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial \bar{c}_v}\right)_{c=0} = \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{c}_v}\right)_{c=0} = k(\tau).$$

Zur Ausschaltung strukturviskoser Einflüsse extrapoliert man gewöhnlich auch auf die Spannungen Null und erhält mit

$$\left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial \bar{c}_v}\right)_{\substack{c=0 \\ \tau=0}} = k_{\tau=0} = k_0 \qquad (3)$$

den Gestaltfaktor für die Schubspannung Null. Bezieht man dagegen auf eine andere Konzentrationsangabe c, so erhält man die für die Kennzeichnung und Unterscheidung verschiedener Lösungen als sehr zweckmäßig erwiesenen Größen aus Messungen bei kleiner Konzentration:

$$\left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c}\right)_{\substack{c=0 \\ \tau=0}} = \left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial \bar{c}_v} \cdot \frac{\partial \bar{c}_v}{\partial c}\right)_{\substack{c=0 \\ \tau=0}} = k_0 \cdot \left(\frac{\partial \bar{c}_v}{\partial c}\right)_0 \approx \approx k_0 \left(\frac{\bar{c}_v}{c}\right)_0. \qquad (4)$$

Diese Kennwerte der Zähigung sind also Produkte aus dem Gestaltfaktor k_0 und dem Faktor $\left(\frac{\bar{c}_v}{c}\right)_0$, dessen Bedeutung für verschiedene Konzentrationsangaben zu erläutern bleibt.

Von den vielen verschiedenen Möglichkeiten, die Konzentration c zu definieren, seien hier nur die in diesem Zusammenhange praktisch gebrauchten in Betracht gezogen. Diese sind:

$$c_m = \frac{m_S}{m_L} = \frac{G_S}{G_L}; \quad c_\mu = \frac{\mu_S}{\mu_L}; \quad c_v = \frac{V_S}{V_L}; \quad c_\sim = \frac{m_S}{V_L}. \qquad (5)$$

Darin bedeutet m = Masse; G = Gewicht; μ = Molmenge; V = Volumen. S bezieht sich auf den gelösten Stoff, L auf die gesamte Lösung. V_S ist das Volumen des gelösten Stoffes außerhalb der Lösung, im Gegensatz zu $\bar{V}_S$ (= in der Lösung mit Solvathülle).

Die Massenkonzentration c_m, die Molekularkonzentration c_μ und die Volumenkonzentration c_v haben den Vorteil, dimensionslos, also in den Zahlenangaben vom gewählten Einheitensystem unabhängig zu sein. $c_\sim$ (sprich: „c gemischt") bedarf als dimensionsbehaftete Größe stets der Angabe des Einheitenbruches $\left(\text{z. B. } \frac{g^+}{cm^3}\right)$. c_m und c_μ sind temperaturunabhängig, c_v und $c_\sim$ müssen auf eine Normtemperatur umgerechnet werden. Diese Wertung gibt also die Reihenfolge in (5) als Rangordnung nach allgemeinen Gesichtspunkten.

Der Kennwert (4) fordert aber eine andere Wertung, wenn er eine physiko-chemisch bedeutsame Aussage machen soll. Hier sind drei Bemerkungen hervorzuheben:

a) Wählt man die Angabe der Volumkonzentration $c = c_v = \frac{V_S}{V_L}$, so ist $\frac{\bar{c}_v}{c_v} = \frac{\bar{V}_S}{V_S}$ ein unmittelbares Maß der Volumenvergrößerung durch Solvatation. Dies spricht dafür, der Größe

$$\left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_v}\right)_{\substack{c=0 \\ \tau=0}} = k_0 \left(\frac{\bar{V}_S}{V_S}\right)_0 \qquad (6)$$

den Vorzug vor anderen zu geben. Denn sie hängt nur von Molekülgestalt und Solvatation ab und hat daher eine besondere wissenschaftliche und sachliche Bedeutung. Zu ihr steht die Voluminosität V_0[3]) in der Beziehung:

$$V_0 = \frac{k}{2{,}5} \frac{\bar{V}_S}{V_S}.$$

b) Andererseits wäre ein $\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c}$ wünschenswert, welches dieselbe Temperaturabhängigkeit wie (3) zeigt, also nur die Änderung der Solvathüllengestalt mit der Temperatur zu erkennen gibt. Man müßte demnach dasjenige c aussuchen, welches möglichst denselben Temperaturgang wie $\bar{c}_v$ hat. Dieser Gang wird für jedes Stoffpaar verschieden sein. Doch wird man im allgemeinen annehmen dürfen, daß V_L durch Wärmedehnung mit der Temperatur wächst, während $\bar{V}_S$ infolge Abbaues der Solvathülle kleiner wird. $\bar{c}_v$ nimmt also mit steigender Temperatur stärker ab als $\frac{1}{V_L}$. Nun sind c_m und c_μ temperaturunabhängig. V_S (außerhalb der Lösung) wird mit steigender

[3]) H. L. Brédée, Chem. Weekbl. **30**, 223 (1933).

Temperatur zunehmen, also muß $c_v = \frac{V_S}{V_L}$ selbst entweder zunehmen oder doch schwächer abnehmen als $\frac{1}{V_L}$. Daher kommt $c_{\sim} = \frac{m_S}{V_L}$, welches wie $\frac{1}{V_L}$ abnimmt, dem Temperaturgang von $\bar{c}_v$ am nächsten.

Die nach b) zu bevorzugende Größe $\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_{\sim}}$ steht zu der nach a) bevorzugten wegen $c_{\sim} = \varrho_S \cdot c_v$ (ϱ = Dichte) in der Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_{\sim}}\right)_{\substack{c=0 \\ \tau=0}} = \frac{1}{\varrho_S}\left(\frac{d\,\eta_{rel}}{d\,c_v}\right)_{\substack{c=0 \\ \tau=0}} = \frac{k_0}{\varrho_S}\left(\frac{\bar{V}_S}{V_S}\right)_0, \quad (7)$$

d. h. sie bringt zu den Einflüssen der Molekülgestalt und der Solvatation noch die Dichte des gelösten Stoffes ins Spiel, ergibt also eine die Einsicht in die Solvatationsverhältnisse erschwerende Verwicklung. Überdies ist sie auch bezüglich des Temperaturganges zwar der beste, aber doch kein idealer Ersatz. Schließlich haftet ihr der Nachteil einer Dimensionsbenennung an. Trotz aller dieser Nachteile wird die Entscheidung für sie dadurch begünstigt, daß sie dem vorwiegend üblichen Gebrauch entspricht, welchen eine Bequemlichkeit der Versuchsführung und eine Gewöhnung gezüchtet hat.

c) Der nur schwach temperaturabhängigen Größe c_v kommt die temperaturunabhängige c_m sehr nahe. Daher wird der Temperaturgang von (6) am besten wiedergegeben durch

$$\left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_m}\right)_{\substack{c=0 \\ \tau=0}} = \frac{\varrho_L}{\varrho_S} \cdot \left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_v}\right)_{\substack{c=0 \\ \tau=0}} = \frac{\varrho_L}{\varrho_S} \cdot k_0 \left(\frac{\bar{V}_S}{V_S}\right)_0, \quad (7a)$$

eine Größe, die vor (7) den Vorzug der Dimensionslosigkeit hat und auch im Temperaturgang noch besser mit (6) übereinstimmen dürfte. Der Übergang zu der grundlegenden Größe (6) fordert die Kenntnis der beiden Dichten ϱ_S und ϱ_L.

II. Fragen der Normung.

Für Kennwerte der Definition (3) oder (4) sind verschiedene Benennungen in Gebrauch, z. B. Viskositätszahl, Viskositätskennwert, Intrinsic-Viskosity, Voluminosität (für V_0) usw. Außerdem bestehen verschiedene Bezeichnungen nebeneinander, z. B. Z_η, K, $[\eta]$ usw. Schließlich gibt es noch andere Definitionen, die eine Kennzeichnung der Zähigung bezwecken. Bei der Bedeutung, die man diesen Kennwerten heute beimißt, ist eine Einigung zwecks Normung dringend erwünscht.

Herrn Philippoff verdanken wir die Anregung zu einer solchen Normung. Er hat selbst Vorarbeiten dazu geleistet[4]) und über weitere Verhandlungen in dieser Frage auf einer Sitzung des Arbeitsausschusses „Zähigkeit und Plastizität" im VDI. berichtet[5]). In der anschließenden Aussprache, in der der Verfasser bereits einen Teil der obigen Ausführungen unter I zur Erörterung stellen konnte, wurde eine weitgehende Klärung erzielt, ohne daß zu einer völligen Einigung getrieben wurde. Doch ergab sich die Zuversicht, daß einer Einigung keine unüberwindlichen Schwierigkeiten entgegenstehen. So konnte die Anregung mit den bisherigen Ergebnissen dem Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen (AEF.) weitergegeben werden, der sie als Aufgabe 77 (Zähigkeit) bearbeitet.

Bei der Aufstellung der Normen müssen vier Fragen klar geschieden werden:

1. Definition der zu normenden Kenngröße,
2. Benennung der zu normenden Kenngröße,
3. Bezeichnung der zu normenden Kenngröße.
4. Wahl der Einheit.

Hierzu sei bemerkt:

Zu 1: Die Frage der Definition ist grundsätzlicher Natur: Für den wissenschaftlichen Gebrauch wird die theoretisch grundlegende Größe (3) unentbehrlich sein. Für den praktischen Gebrauch kommen die Größen (6) und (7) in Betracht. Davon hat (6) den Vorzug, das Zusammenwirken von Molekülgestalt und Solvatation ohne Störung durch andere Einflüsse zu erfassen, besitzt also eine eigene grundlegende Bedeutung. Sie ist außerdem dimensionslos.

Die Größe (7) hat den grundsätzlichen Nachteil, die Gestalts- und Solvatationswirkung durch das Hineinspielen der Dichte des gelösten Stoffes und deren Temperaturgang zu verschleiern. Überdies ist sie dimensionsbehaftet. Sie hat aber den Vorteil, daß die Konzentration $c_{\sim}$ leicht bestimmbar ist, während die Größe (6) zusätzlich die Bestimmung der Dichte ϱ_S erfordert und mittels dieser erst aus der Größe (7) berechnet werden muß. So wird man also die Größe (7) praktisch nicht entbehren können.

So ergibt sich, daß der Gebrauch sämtlicher 3 Größen (3), (6) und (7) nicht behindert werden darf. Demnach sind für drei Begriffe Benennungen und Bezeichnungen zu normen.

Zu 2: Eine Benennung soll ein wesentliches Merkmal der definierten Größe zum Ausdruck bringen. In dieser Beziehung befriedigen alle

[4]) Kolloid-Z. 98, 90 (1942).
[5]) Sitzung am 29. 9. 1942.

bisherigen Gebräuche nicht. Viskositätszahl, Viskositätskonstante und Viskositätskennwert sind zu farblos und mißverständlich, da sie alle für die Größe η selbst viel richtiger gebraucht werden könnten. Außerdem soll das Wort „Zahl" nur für dimensionslose Größen Verwendung finden. Das Wort Konstante ist nicht angebracht, da keine Beziehung vorausgesetzt ist, in der die Größe konstant sein soll. Intrinsic-viskosity beansprucht zu viel, weil die Größen kein wesentliches Merkmal eines Stoffes, sondern nur eines Stoffpaares sind, und auch hier stört das Wort „Viskosität", weil unsere Größen Ableitungen der relativen Viskosität sind. Der Ausdruck Voluminosität ist etwas eng, da er den Gestalteinfluß nicht erfaßt.

Das wesentliche Merkmal ist hier der Anstieg der Zähigkeit mit der Konzentration, für den eingangs der Name „Zähigung" vorgeschlagen wurde. Dieser eignet sich aus den dort angeführten Gründen als Stammwort für die Benennung der einschlägigen Größen, die durch Beiwörter zu unterscheiden sind.

Für die Größe k wurde schon die Benennung „Gestaltfaktor" begründet, die auch für k_0 in (3) zutrifft. Will man die Bedingung der kleinen Schubspannung ($\tau = 0$) zum Ausdruck bringen, so dürfte für die Größe (3) also etwa die Benennung „Gestaltbeiwert der Zähigung" zweckmäßig sein.

Die vielgebrauchte Größe (7) bedarf eines leichtgebräuchlichen Namens, der zugleich der weniger scharfen Begriffsanforderung angepaßt ist. Hierfür eignet sich das Wort „Zähigungswert", an das man sich leicht gewöhnen kann.

Der Größe (6), welche die Gesamtheit der Zähigungseinflüsse rein erfaßt, dürfte dagegen als passende Benennung etwa „Zähigungshauptzahl" zukommen. Das Endwort „zahl" ist hier wegen der Dimensionslosigkeit gestattet und sichert zugleich eine gute Unterscheidbarkeit gegenüber „Zähigungswert".

Zu 3: Für die Bezeichnungen ist ebenso wie bei den Benennungen zu beachten, daß eine Ableitung $\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c}$ weder eine Zähigkeit, noch eine relative oder spezifische Zähigkeit ist. Daher sind Bezeichnungen, die η als Hauptbestandteil enthalten, abzulehnen; überdies gebraucht $[\eta]$ in den eckigen Klammern das Dimensionszeichen der Physik.

Für die Größe (3) ergibt sich zwanglos die Beibehaltung der Bezeichnung k_0.

Das von Staudinger benutzte Zeichen Z_η ist zwar mit den beanstandeten Benennungen „Viskositätszahl" oder „Zähigkeitszahl" (siehe zu 2) entstanden, der Buchstabe Z eignet sich jedoch auch für die Größen (6) und (7), wenn die vorgeschlagenen Benennungen „Zähigungshauptzahl" und „Zähigungswert" Aufnahme finden. Der Zeiger η könnte entbehrt werden, so daß sich die neuen Bezeichnungsvorschläge ergeben:

für die Größe (7): möglichst einfach: Z,
für die Größe (6): mit dem Zeiger v: Z_v.

Herr Hertel (Danzig) gab die Anregung, daß ebenso wie die Benennung auch die Bezeichnung den Anstieg zum Ausdruck bringen solle durch ein besonderes Symbol, das die Ableitung nach der Konzentration kennzeichnen soll. Er gab dabei zu erwägen, daß es allgemein nützlich sein könne, Ableitungen nach der Konzentration nach einer festen Vereinbarung zu symbolisieren. Wie etwa die Ableitung einer Größe nach dem Ort mit einem Strich $\left(\frac{ds}{dt} = s'\right)$, die Ableitung nach der Zeit mit einem Punkt $\left(\frac{ds}{dt} = \dot{s}\right)$ üblich ist, könne man auch die Ableitung nach der Konzentration mit einem * (oder mit $\frown$, weil auf der Schreibmaschine vorhanden) kennzeichnen.

Daraus ergeben sich die neuen Bezeichnungsvorschläge:

$$\hat{\eta}_{rel} \equiv \frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_{\sim}}; \quad \hat{\eta}_{rel_v} \equiv \frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_v}; \quad \hat{\eta}_{rel_{\bar{v}}} \equiv \frac{\partial \eta_{rel}}{\bar{c}_v} = k \qquad (8)$$

und die Kenngrößen lassen sich angeben als:

$$Z \equiv (\hat{\eta}_{rel})_{\substack{c=0 \\ \tau=0}}; \quad Z_v \equiv (\hat{\eta}_{rel_v})_{\substack{c=0 \\ \tau=0}}; \quad k_0 \equiv (\hat{\eta}_{rel_{\bar{v}}})_{\tau=0}. \qquad (9)$$

Zu 4: Eine besondere Einheitenwahl ist bei den Größen (3) und (6) nicht erforderlich, da sie dimensionslos sind und aus Verhältniszahlen gleichartiger Größen gebildet sind. Man muß nur beachten, daß eine Konzentration immer durch einen echten Bruch gegeben ist, weil das Einheitszeichen % nichts weiter als den Faktor 0,01 bedeutet.

Die Dimension der Größe (7) ist: $\frac{\text{Volumen}}{\text{Masse}}$.

Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Definition der Konzentration in Gl. (5) bewußt nicht auf bestimmte Einheiten (cm^3, dm^3 ... für das Volumen, g^+, kg^+ ... für die Masse) Bezug nimmt. Es bleibt also jedem noch überlassen, die Einheiten nach Neigung zu wählen. Die Normung auf bestimmte Einheiten ist nicht notwendig, da sie für den Formelgebrauch bei Anwendung der „Größenschreibweise" überflüssig ist. Bei Zahlenangaben aber sollte sowieso die Einheit immer mit angegeben werden, auch in Tabellen im Kopf.

In diesem Zusammenhang sei auf die elegante Umrechnung auf andere Einheiten bei Gebrauch der Größenschreibweise in einem Beispiel hingewiesen: Eine Größe gilt in einer Formel als Produkt aus Maßzahl und Einheit, und man kann Einheiten wie jeden Faktor behandeln, also multiplizieren, kürzen usw. Ferner gelten zwischen verschiedenen Einheiten derselben Dimension feste Umrechnungsformeln, z. B.

$1\ \mathrm{dm} = 10\ \mathrm{cm}$; daraus folgt: $(1\ \mathrm{dm})^3 = 1000\ \mathrm{cm}^3$

$1\ \mathrm{g}^+ = 1000\ \mathrm{mg}^+$; $1\ \mathrm{dyn} = \frac{1\ \mathrm{g}^+\mathrm{cm}}{s^2} = \frac{1}{981}\ \mathrm{g}^x$

(g^+ bedeutet: Gramm-Masse; g^x = Gramm-Kraft).

So ergibt sich z. B. aus einer Dichte $\varrho = 1{,}2\ \mathrm{g}^+\mathrm{cm}^{-3} = 1{,}2\,(1000\ \mathrm{mg}^+)\,\mathrm{cm}^{-3} = 1200\ \mathrm{mg}^+\mathrm{cm}^{-3}$ eine Wichte (spez. Gewicht) von

$$\gamma = g \cdot \varrho = 981 \cdot \frac{\mathrm{cm}}{s^2} \cdot 1{,}2 \cdot \frac{\mathrm{g}^+}{\mathrm{cm}^3} = 1178\,\frac{\mathrm{g}^+}{\mathrm{cm}^2\,s^2} = 1178\,\frac{\mathrm{dyn}}{\mathrm{cm}^3} = \frac{1178}{981}\,\frac{\mathrm{g}^+}{\mathrm{cm}^3} = 1{,}2\,\frac{\mathrm{g}^x}{\mathrm{cm}^3}.$$

Oder ein Beispiel für die Konzentration $c_{\sim} = \frac{m_S}{V_L}$.

Es ergeben sich folgende Angaben für ein und dieselbe Größe, welche eine bestimmte vorliegende Lösung kennzeichnen soll:

$$c_{\sim} = 0{,}15\,\frac{\mathrm{g}^+}{\mathrm{cm}^3} = 0{,}15\,\frac{1000\ \mathrm{mg}^+}{\mathrm{cm}^3} = 150\,\frac{\mathrm{mg}^+}{\mathrm{cm}^3} = 0{,}15\,\frac{\mathrm{g}^+}{\frac{1}{1000}\,\mathrm{dm}^3} = 150\,\frac{\mathrm{g}^+}{\mathrm{dm}^3}\ \text{usw.}$$

Diese Beispiele zeigen die allgemeine Bedeutung der dimensionsbehafteten Größe ohne Festlegung einer Einheit. Daher wird auf die Einheit in der allgemeinen Definition nicht Bezug genommen.

Trotzdem ist es zweckmäßig, wenn man in allen Tabellen die Angaben einer Größe in derselben Einheit wiederfindet. Deshalb ist auch eine Einigung hierüber anzustreben. Für die Konzentration $c_{\sim}$ eignet sich hier die Einheit g^+ je Liter, also für die Größe (7) die Einheit $\frac{\mathrm{dm}^3}{\mathrm{g}^+}$.

Abschließend seien die zur Erörterung gestellten[6])

Vorschläge zusammengestellt:

Die Erscheinung des Anstieges der Zähigkeit einer Lösungsreihe mit der Konzentration heißt „Zähigung".

Die Ableitung einer Größe x nach der Konzentration c wird durch ein übergesetztes Dach (Cirkonflex) gekennzeichnet:

$$\frac{dx}{dc} = \hat{x}\ \text{(sprich: „}x\text{ Dach")}.$$

Die Kennwerte der Zähigung sind:

„Gestaltfaktor der Zähigung":

$$k = \frac{\partial \eta_{rel}}{\partial \bar{c}_v} \equiv \hat{\eta}_{rel\bar{v}};$$

„Gestaltbeiwert der Zähigung":

$$k_0 = \left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial \bar{c}_v}\right)_{\tau=0} \equiv (\hat{\eta}_{rel\bar{v}})_{\tau=0};$$

„Zähigungshauptzahl":

$$Z_v = \left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_v}\right)_{\substack{c=0\\ \tau=0}} \equiv (\hat{\eta}_{rel_v})_{\substack{c=0\\ \tau=0}};$$

„Zähigungswert":

$$Z = \left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c_{\sim}}\right)_{\substack{c=0\\ \tau=0}} \equiv (\hat{\eta}_{rel})_{\substack{c=0\\ \tau=0}}.$$

Zwischen den Kennwerten bestehen die Beziehungen:

$$Z_v = \varrho_S \cdot Z = k_0 \left(\frac{\bar{V}_S}{V_S}\right)_0. \qquad (10)$$

Der Zähigungswert Z hat die Dimension $\frac{\text{Volumen}}{\text{Masse}}$ und soll in der Einheit $\frac{\mathrm{dm}^3}{\mathrm{g}^+}$ angegeben werden.

[6]) Äußerungen hierzu werden an den Verfasser (Danzig-Langfuhr, Torgauer Weg 25) erbeten, der der erste Berichter für diese Aufgabe des AEF. ist.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Patat, F.-Höchst, **Die Grunderscheinungen an Grenzflächen und ihre physikalisch-chemische Deutung.** (Aussch. Zähigkeit u. Plastizität, V.D.I., 29. Sept. 1942.)

Es wird ein Überblick über die Grunderscheinungen an Grenzflächen, sowie ihre Deutung durch den heutigen Stand der physikalisch-chemischen Forschung gegeben. Ausgehend von der Bedeutung der Grenzfläche, wie sie unmittelbar durch die Oberflächenentwicklung bei Zerkleinerung erkannt werden kann, werden eine Reihe von Versuchen beschrieben, bzw. vorgeführt, die in die Methoden der Messung der Grenzfilme und Grenzflächen einführen. An Ergebnissen werden die Beweglichkeit von molekularen Filmen, die verschiedenen Adsorptionsarten, sowie die Energieverhältnisse bei der Adsorption ausführlicher

besprochen. Die Bedeutung der Grenzfläche in der Verfahrenstechnik wird für das Anwendungsgebiet der Emulsionen und Suspensionen und für die Flotation an Hand von schematischen Skizzen ausführlicher, für die übrigen Anwendungsgebiete, wie beispielsweise Waschwirkung, Kautschukfüllung, Trennverfahren durch Adsorption, Korrosionsfragen, Katalyse, andeutungsweise aufgezeigt. Eigenreferat.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Utaka, H. Z., K. Nasu und S. Oriu, **Studien über künstliche Proteinfasern, I., II.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **42**, 397 B, 1939.)

Gute wollähnliche Fasern werden aus alkalischer Kaseinlösung erhalten, wenn man der Spinnlösung kleine Mengen der Hydroxyde des Fe, Cu, Co, Ni oder Zn zugibt. Größere Mengen führen aber zu Brüchigkeit. E. R. Lg.

Wagner, H., A. W. Böhnisch und F. van der Leeuw, **Filmuntersuchungen an Lacken und Emulsionen, IIa.** (Farben-Ztg. **47**, 246, 1942.)

Als Struktur wird hier nur die mikroskopisch erfaßbare behandelt, nicht die Feinstruktur. Der aus trocknenden Ölen oder Lacklösungen entstandene Film gilt also als homogen, auch wenn er mit feinsten Kapillaren durchsetzt ist, wenn also „kohärente Materie" im Sinne von Manegold vorliegt. Mikroskopisch erkennbarer Luftschaum vermindert immer die Festigkeit. Bei seinem Fehlen können die mit wenig Emulgator erzielbaren Grenzemulsionen von Wasser in Öl Filme liefern, welche den reinen Harzfilmen an Festigkeit nicht nachstehen.

Einen großen Aufschwung hat die Emulsionstechnik erfahren durch die Möglichkeit der Polymerisation von Kunststoffen der Vinylgruppe im wässerigen Medium. Zuweilen geht dabei allerdings das erst flüssige Vinylpräparat in die feste Form, also eine Suspension über. Auch ohne dieses ist es nachteilig, daß ihre Dünnflüssigkeit die Erzeugung von Filmen von nur 10 μ Dicke erlaubt. Die Neigung der Emulsionen oder Suspensionen zur Synärese ist sehr groß. Eine Pigmentierung ist nicht möglich. Ein ausgesprochener Farbbinder, wie ihn die Anstrichtechnik benötigt, würde erst bei Zugabe größerer Mengen an Schutzkolloiden oder Emulgatoren entstehen. Damit würde aber die Neigung des Films zum Unhomogenwerden mit den Nachteilen in bezug auf Dichtigkeit und Festigkeit steigen.

Eine umfangreiche Tabelle gibt Auskunft darüber, wie stark die Trübung wird, wenn man den auf einer Glasplatte aus Leinölfirnis, Kunstharz, Chlorkautschuk oder deren Emulsionen erzeugten Film für gewisse Zeiten in Wasser stellt. Auch der Rückgang der Trübung beim Wiedertrocknen wird bestimmt, ferner die mikroskopisch erkennbaren Strukturen, die in den verschiedenen Stadien auftreten. Als Beispiel seien die Filme aus Polyakrylsäureestern erwähnt, bei welchen sich ein besonders großer Einfluß der Konzentration und der Schichtdicke auf die Trübung zeigt. Die Untersuchungen auch an Chlorkautschuk bestätigen, daß der Gehalt an Kapillaren bei den aus Emulsion entstandenen Filmen viel größer ist als bei den aus reinen Lösungen entstandenen.

Da der Unterschied zwischen Grenz- und Stabilemulsionen im wesentlichen auf dem Verseifungsgrad, also dem verschiedenen Gehalt an hydrophilen, hydrolysierbaren, emulsionsfördernden Seifen besteht, so beschränkt sich die Herstellung von Grenzemulsionen auf solche Lackstoffe, welche verseifbare Gruppen enthalten. Was bei Leinöl und Alkylharz leicht möglich ist, gelingt bei Harzen der Vinylgruppe nicht. Chlorkautschuk macht eine Ausnahme wegen seiner guten Emulgierbarkeit. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Gustavson, K. H.-Valdemarsvik, Schweden, **Untersuchungen über das Wesen der Eiweißdenaturierung durch Prüfung der Reaktionsfähigkeit einiger nativer und hitzedenaturierter Proteine.** (Biochem. Z. **311**, 347, 1942.)

Denaturierend wirkende Eingriffe wie Erhitzen auf höhere Temperatur, Zusatz von 4 mol. Harnstoff, 2 mol. $CaCl_2$, 3 mol. Essigsäure rufen im Kollagengitter Veränderungen hervor, durch die zwar das Säurebindungsvermögen oder die Aufnahme von Gerbsulfosäure nicht beeinflußt wird, wohl aber die Fixierung hochaggregierter anionischer Chromkomplexe vom Typ der Sulfato-Sulfitoverbindungen. Für das Freiwerden neuer Bindungskräfte scheinen nicht die ionisierten Gruppen des Kollagens in Frage zu kommen, sondern die durch Auflösung oder Lokkerung der nicht-ionogenen Querverbindungen zwischen den Peptidketten entstandenen Koordinationsbezirke. Unterschiede in der Art der Denaturierungsvorgänge, je nachdem, ob sie durch Hitze oder lyotrope Stoffe hervorgerufen wurden, ergeben sich aus dem nachträglichen Verhalten gegenüber Chromverbindungen und aus der ebenfalls gesteigerten Bindung von vegetabilischen Gerbstoffen (Mimosa, Sumach) nur in gradueller Hinsicht. Die Hitzeeinwirkung ruft stets die größte Zunahme an Bindungsfähigkeit hervor. Sie ist von einer Vermehrung der Quellung begleitet.

Wollkeratin reagiert auf Erhitzen mit einer wesentlich stärkeren Chromfixierung als Kollagen. Wahrscheinlich werden bei ihm infolge der starken Zusammenziehung, bzw. Faltung der Peptidketten durch Dampf oder kochendes Wasser nicht nur vernetzende Koordinationsbindungen aufgerissen, sondern auch ionisierte Proteingruppen neugebildet, möglicherweise im Zusammenhang mit einer Sprengung der salzartigen Brückenbindungen und Zysteinbrücken.

Nur beim Seidenfibroin scheint das Proteingitter beim Erhitzen in Wasser stabil zu bleiben, denn die zuvor erwähnten Veränderungen der Reaktionsfähigkeit mit koordinationsaktiven Chromverbindungen bleiben völlig aus.

Bei Blutfibrin und Muskelproteinen wird die Zahl der Koordinationszentren durch Hitzedenaturieren vermindert. Ebenso ist auch die Affinität globulärer Proteine wie Serumalbumin, Ovalbumin und Kasein im denaturierten Zustand herabgesetzt. Bei letzteren wird gleichzeitig auch das Wasserbindungsvermögen vermindert. Da im Gegensatz zum Wollkeratin bei den globulären Proteinen dem Fibrin und dem Myosin quergestreifter Muskeln schon im nativen Zustand ein außerordentlich hohes Bindungsvermögen gegenüber koordinationsaktiven Chromverbindungen vorhanden ist, kann vermutet werden, daß die Peptidgruppen dieser Proteine größtenteils mit freien Koordinations-

kräften vorkommen. Den Vorstellungen Astburys entsprechend könnten dann diese Koordinationszentren bei der Denaturierung als Verankerungsstellen für Querverbindungen zwischen den Peptidketten fungieren.

Der Frage, ob die tryptische Spaltung der Proteine mit dem Verfestigungsgrad der Einzelketten des Proteinmoleküls in Zusammenhang steht, wird vom Verfasser nur bei Kollagen nachgeprüft, wobei die bekannte Trypsinresistenz nativen Hautkollagens und seine leichte Verdaubarkeit in denaturiertem Zustand bestätigt werden kann. Sch.

Haarmann, W., und E. Frühauf-Heilmann-Münster, **Über Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen. III. Mitteilung: Über die Beeinflussung der Silberwirkung auf diastatische Fermente durch organische N-haltige Verbindungen und andere Silberkomplexbildner.** (Biochem. Z. **309**, 32, 1941.)

Während die Hemmungswirkung des Silbers auf die Pankreasdiastase bei der Verdünnung $2{,}15 \cdot 10^{-6}$ n $AgNO_3$ beginnt (p_H 5,0) und mit zunehmender Alkalisierung weiter ansteigt, erweist sich die Malzdiastase gegen Silber erheblich empfindlicher, indem bei ihr schon eine starke Hemmung durch $1 \cdot 10^{-6}$ n $AgNO_3$ beobachtet wird (p_H 3,0). Bei p_H 5,0 ist die Silberempfindlichkeit der Malzdiastase am geringsten, bei p_H 8,0 nimmt sie wieder zu. Entsprechend ihrer größeren Resistenz gegenüber einer Silbervergiftung wird diese bei der Pankreasdiastase durch Komplexbildner wie Thiosulfat, Rhodanid, Zyanid, Thioharnstoff, Eiweißstoffe und Pepton infolge Entionisierung des Silbers aufgehoben. Bei der Malzdiastase wird dagegen das mit stärkeren Affinitäten gebundene Silber durch Zusatz von Thioharnstoff, Rhodanid, Proteine und Peptone nicht beeinflußt. Nur ein Überschuß von Zyanid wie er zur Bildung des Komplexes „$[Ag(CN)_3]$" nötig ist, vermag die Silberinaktivierung der Malzdiastase aufzuheben und mit Thiosulfat ist die Schutzwirkung vor der Silbervergiftung auch bei hohen Dosen nur unvollkommen. Dieses abweichende Verhalten in bezug auf die Silberbindung spricht für eine Verschiedenartigkeit der enzymatisch wirksamen Gruppen in beiden Fermenten. Da Zystin als einzige Aminosäure die Silberinaktivierung der Pankreasdiastase aufzuheben vermag, ist es unwahrscheinlich, daß die Wirkgruppe der tierischen Diastase schwefelhaltig ist. Andererseits könnte bei der Malzdiastase, deren Vergiftung durch Silber von Zystin und anderen schwefelhaltigen Verbindungen wie Thioharnstoff nicht verhütet werden kann, sehr wohl eine schwefelhaltige Wirkgruppe vorliegen. Sch.

Jirgensons, Br.-Riga, **Über den Einfluß von p_H und Temperatur auf die Fällbarkeit einiger Proteine und deren Abbauprodukte durch Azeton.** (Biochem. Z. **311**, 332, 1942.)

Die Fällbarkeit des Ovalbumins durch Azeton nimmt mit steigender Temperatur zu, die der Gelatine dagegen ab.

Gegenüber p_H-Schwankungen im Bereich p_H 4,5 bis 7,7 erweist sich die Fällbarkeit von Aminosäuren als nur wenig variabel; dagegen ist die Fällbarkeit polypeptidähnlicher Abbauprodukte mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 8000 stärker und die der Eiweißkörper Ovalbumin und Gelatine sehr stark vom p_H abhängig. Bei Edestin ist der Einfluß des p_H auf die Fällbarkeit nicht so stark. Trotzdem empfiehlt es sich bei Bestimmung der Molekulargewichte mit Hilfe der Azetonfällungsmethode, die Eiweißkörper allgemein in ihrem isoelektrischen Punkt und die Abbauprodukte ebenfalls in der größtmöglichen Nähe des isoelektrischen Punktes ihres Stammproteins zu untersuchen. Da Salzpuffer die Fällbarkeit ebenfalls beeinflussen, sollten die Proteine und ihre höhermolekularen Abkömmlinge nur in elektrolytfreiem Milieu geprüft werden.

Die Abhängigkeit zwischen Fällbarkeit und dem Logarithmus der Konzentration ist im allgemeinen bei Eiweißkörpern und Polypeptiden eine geradlinige, bei Aminosäuren ergibt sich dagegen keine lineare Funktion. Sch.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Schulz, G.V., und F. Blaschke-Freiburg i. Br., **Eine Gleichung zur Berechnung der Viskositätszahl für sehr kleine Konzentrationen.** (J. prakt. Chem. N. F. **158**, 130, 1941.)

Bisher gab die Viskositätszahl eines Stoffes mit fadenförmigen Molekülen nur bei sehr geringer Konzentration eine eindeutige Stoffkonstante, die z. B. zur Molekulargewichtsbestimmung brauchbar war. Die Bindung an einen engen Konzentrationsbereich hat die Feststellungen etwas erschwert. Es wird eine Gleichung aufgestellt, mit deren Hilfe man den Grenzwert der Viskositätszahl für verschwindende Konzentration aus Messungen bei höheren Konzentrationen umrechnen kann. R. E. Lg.

Schulz, G. V., und A. Dinglinger-Freiburg i. Br., **Molekulargewichtsbestimmungen an einer Reihe von Polymethakrylsäuremethylestern nach verschiedenen Methoden.** (J. prakt. Chem. N. F. **158**, 136, 1941.)

Dieser wahrscheinlich unverzweigte Ester wurde in Fraktionen im Bereich der Molekulargewichte 13000 bis 650000 zerlegt. In diesem Bereich besteht eine hinreichende Parallelität zwischen den osmotischen und viskosimetrischen Messungen. — Im Bereich bis zum Molekulargewicht 100000 (Polymerisationsgrad etwa 1000) kann das Molekulargewicht von Fraktionen auch durch Fällungstitration bestimmt werden. R. E. Lg.

Husemann, E.-Freiburg i. Br., **Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration.** (J. prakt. Chem. N. F. **158**, 163, 1941.)

Wegen seiner Kugelgestalt ist die Viskosität dieses Polysaccharids unabhängig von der Größe der gelösten Teilchen. Seine Molekulargewichte könnten deshalb nur osmotisch oder mit der Ultrazentrifuge bestimmt werden. Dazu kommt nun die Trübungsreaktion mit Methanol. Innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 1 bis 0,03 Proz. nimmt die Fällbarkeit um etwa 15 Proz. zu. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist beim Glykogen nahezu unabhängig vom Polymerisationsgrad, während sie z. B. bei der Nitrozellulose dieser Größe umgekehrt proportional ist. Dieses unterschiedliche Verhalten kann Aufschluß darüber geben, ob ein Stoff kugelförmig oder langgestreckt ist. R. E. Lg.

Nielsen, N.-Kopenhagen, Carlsberg-Labor, **Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von β-Alanin**

in tierischen und pflanzlichen Substanzen. (Biochem. Z. 309, 304, 1941.)

Es wird eine auf der Wuchsstoffwirkung gegenüber Saccharomyces cerevisiae beruhende Methode zur Bestimmung kleinster Mengen β-Alanin beschrieben, die auf der Beobachtung der Keimvermehrung in zwei Vergleichsreihen, jede mit steigenden Mengen des Testobjektes, beruht. Von ihnen erhält die eine gleiche Mengen einer β-alaninfreien, aber Biotin, Aneurin und Glutaminsäure oder Asparaginsäure bzw. Asparagin enthaltenden Nährlösung. Die zweite Reihe bekommt dieselbe Menge derselben Nährflüssigkeit jedoch zusammen mit der optimalen, in Vorversuchen ermittelten, Menge β-Alanin. Nach 20 Stunden wird mit Hilfe eines Nephelometers oder durch Gewichtsbestimmung ermittelt, mit welcher Menge des Testobjektes in der Reihe ohne zusätzliches β-Alanin gerade dasselbe Wachstum zustande kommt wie mit der kleinsten Menge desselben Prüfobjekts in der Reihe mit β-Alaninzusatz. In diesen beiden Ansätzen ist dann gerade die optimale Menge β-Alanin vorhanden, aus der sich, da die Wirkung anderer Wuchsstoffe ausgeschaltet ist, dann die Gehaltszahl des Untersuchungsobjektes berechnen läßt. Auf diese Weise werden die β-Alaninmengen im Urin, Milch, Preßhefe und Sojabohnen bestimmt. In Eidotter, Blutserum und Bierwürze ist das Vorkommen ein geringes. Sch.

Nielsen, N., und V. Hartelius-Kopenhagen, Carlsberg-Labor, **Methode zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Biotin in tierischen und pflanzlichen Substanzen.** (Biochem. Z. 311, 317, 1942.)

Die in seiner technischen Ausführung mit dem Analysenverfahren der Verfasser (Biochem. Z. 309, 104, 1941) für β-Alanin genau übereinstimmende Methode ermöglicht die Bestimmung von Biotin in kleinsten Mengen bis zu 0,13 mγ/ccm ohne Beeinträchtigung durch andere Wuchsstoffe. Bei Verwendung von Hefe als Testorganismus kann eine Genauigkeit von 10 Proz. erzielt werden. Mit Hilfe von B. radicicola können, allerdings unter Herabsetzung der Genauigkeit, noch Biotin in Mengen von 0,004 mγ pro ccm bestimmt werden. Wie aus den Analysenbefunden hervorgeht enthalten Eidotter, Milch, Urin und Luzerneextrakt relativ viel Biotin, Tomatensaft, Blutserum und Bierwürze etwas weniger, während Pepton, Preßhefe und Faba vulgaris-Extrakte am wenigstens Biotin enthalten. Die von früheren Untersuchern angegebenen Gehaltszahlen sind nach den Ergebnissen dieser Arbeit teilweise erheblich zu hoch gefunden worden. Sch.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Choong, Sh. P.-Peiping, **Über die Färbung und Luminiszenz verschiedener Quarzarten nach Radiumbestrahlung.** (J. Physique Radium [8] 2, 41, 1941.)

Die auf der bestrahlten Seite beginnende (hauptsächlich durch x-Strahlen bedingte) und sich allmählich über den ganzen Kristall weiter erstreckende Rauchquarzfärbung ist fast gleich bei natürlich farblosen und bei den durch Erhitzen entfärbten Quarzen. Quarzglas wird dagegen [wie es G. O. Wild schon vor 2 Jahrzehnten nachgewiesen hatte] violett. Diese Violettfärbung ist dann stärker, wenn der Ausgangskristall gefärbt gewesen war. [Gewissermaßen eine „Erinnerung".]

Die durch Ra-Bestrahlung gefärbten Quarze beginnen schon bei 190° sich zu entfärben und sind bei 400° farblos. Die entsprechenden Zahlen für Rauchquarz sind 220° und 500°, Zitrin- und Rosenquarz sind erst zwischen 600° und 700° entfärbt.

Die Thermoluminiszenz ist bei Ra-bestrahltem Rosenquarz orangerot, bei den anderen, auch geschmolzenen Quarzen bläulich. Thermoluminiszenz und Verfärbung verschwindet nicht bei gleicher Temperatur.

Röntgenstrahlen wirken ähnlich wie Ra. Quarzglas spricht am stärksten an. Ultraviolett bewirkt eine bräunliche Verfärbung nur bei entfärbten kristallinen Rauchquarzen. R. E. Lg.

Hoffmann, S.-Königsberg i. Pr., **Untersuchungen über den Opalgehalt der Achate.** (Neues Jb. Mineral., Abt. A 77, 238, 1942.)

Ein Opalgehalt wurde schon früher vermutet. Jedoch sind die Angaben darüber wegen der Verschiedenheit der Bestimmungsverfahren nicht übereinstimmend. Mit Alkalien ist es jedenfalls nicht möglich, eine Entscheidung zu treffen über das Vorliegen von SiO_2 in amorpher oder kristallisierter Form.

Die Ansicht von Linck (1930) ist nicht mehr zu halten, wonach Opalgehalt gewisser Achatschichten die Ursache sein soll für ihre künstliche Anfärbbarkeit. Vielmehr erweist sich gerade umgekehrt oft ein Opalgehalt als Ursache für ihre Unfärbbarkeit. Auch die Versuche, ein besonders niedriges Gewicht bestimmter Achatschichten durch reichen Opalgehalt zu deuten, werden abgelehnt. Die Berechnung ergibt, daß man dazu ungewöhnlich hohe Opalgehalte annehmen müßte. Das besonders niedrige spez. Gewicht der „B-Schichten", welche starke Trübung, milchweißes Aussehen im auffallenden Licht, lange und dabei grobe Fasern zeigen, wird gedeutet durch einen hohen Gehalt an Poren, die so fein sind, daß sie die Thoulesche Lösung nicht eindringen lassen. Deshalb sind diese B-Schichten auch unfärbbar. Ein Porenvolumen bis höchstens 3 Proz. genügt, um das geringe spez. Gewicht zu erklären. Bei den mäßig getrübten „A-Schichten", welche kurze und dabei feine Fasern zeigen, entscheidet die Weite der Poren darüber, ob sie künstlich anfärbbar sind oder nicht. Vorbehandlung mit überhitztem Wasserdampf erweitert zuweilen die Poren etwas. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Collander, R.-Helsingfors, **Diffusion und adenoide Tätigkeit bei der Ionenaufnahme pflanzlicher Zellen.** (Naturwiss. 30, 484, 1942.)

Der Zellsaft gewisser Algen enthält K-, Na- und Cl-Ionen in einer tausendfach höheren Konzentration als in der umgebenden Flüssigkeit. Die hohe Leitfähigkeit des Zellsaftes spricht dafür, daß jene Salze vollkommen dissoziiert sind. Da der Zellsaft z. B. der Characeen-Zelle sehr arm an Proteinen und anderen organischen Stoffen ist, kann man kaum annehmen, daß jene Ionen durch Adsorptionen am Auswandern gehindert werden. Der Zellsaft ist auch viel zu wasserreich, um die Meinung teilen zu können, es sei in ihm kein „freies" Wasser als Lösemittel enthalten. Noch weitere Belege für die Undurchlässigkeit der Zellmembran für Ionen werden angeführt [wobei nicht darauf eingegangen wird, wie sie in die sich ver-

mehrenden Zellen und dabei in so hoher Konzentration hineingekommen sein können]. An Zellen mit anthozyanhaltigem Zellsaft kann man feststellen, daß verdünnte NaOH auch bei mehrtägiger Einwirkung (im Gegensatz zu Ammoniak) nicht eindringt. Dasselbe gilt für die dissoziierten Sulfosäurefarbstoffe. Eine Ausnahme macht das von Ruhland studierte Schwefelbakterium Beggiatoa mirabilis. Dafür hat es einen erstaunlich niedrigen Turgordruck. Eine Mittelstellung nehmen die Diatomeen ein. Der verhältnismäßig hohe osmotische Druck des Zellsaftes der letzteren ist noch ungeklärt.

Es wird zugegeben, daß über den Mechanismus der aktiven Aufnahme und Abgabe (adenoide Tätigkeit im Sinne von Overton) fast noch nichts bekannt ist. „Damit sie möglich wird, muß die spontane, einfach im Sinne des Konzentrationsgefälles stattfindende Diffusion von Salzen bzw. Ionen durch die Protoplasten hindurch soweit als möglich unterdrückt werden." R. E. Lg.

Werle, E.-Düsseldorf, **Über das Vorkommen von Diaminooxydase und Histidin-Dekarboxylase in Mikroorganismen.** (Biochem. Z. **309**, 61, 1942.)

Bekanntlich besitzen frische Bakteriensuspensionen in hohem Maße die Fähigkeit, Histidin unter Dekarboxylierung in Histamin zu verwandeln, wobei sie das Dekarboxylierungsvermögen tierischen Gewebes (z. B. der Niere) um ein Vielfaches übertreffen. Die größte Dekarboxylaseaktivität entfalten Colibakterien aus dem Stuhl, während aus dem Präparat „Mutaflor" gezüchtetes Bakterium Coli und auch einige gruppenverwandte pathogene Bakterien wie Pseudoruhr (Sonne E), Enteritidis-Breslau, Paratyphus-B, Typhus und Paratyphus-A sich weniger wirksam erweisen. Die Coli-Dekarboxylase ist ein adaptives Ferment, das ein ausgesprochenes Reaktionsoptimum bei p_H 4—5 aufweist und bei Züchtung der Bakterien in saurem Milieu, z. B. auf Glukose-Agar, in ungleich stärkerem Umfang produziert wird als auf gewöhnlichem Agar. In Kulturen bei p_H 7,0 wird dagegen überwiegend Desaminase (Monoaminooxydase) gebildet. Keine Histidindekarboxylase enthalten: Bacterium proteus, B. pyocaneum und B. fluorescens und B. dysenteriae Flexner.

Während die tierische Histidin-dekarboxylase im allgemeinen nur das körpereigene l-Histidin abzubauen vermag und ihre spezifische Reaktionsfähigkeit, die durch d-Histidin gehemmt wird, nur unter den abnormen Bedingungen einer parenteralen Überschwemmung mit der d-Komponente aufgibt, ist das entsprechende Bakterienenzym fast stets von Natur aus befähigt, sowohl l- als auch d-Histidin zu dekarboxylieren. In bezug auf ihre Hemmbarkeit durch Blausäure und die Karbonyl- bzw. Ketonreagentien wie Semikarbazid, Hydrazidokarboxymethylpyridiniumchlorid und Dimethylaminoessigsäurehydrazidchlormethylat besteht jedoch kein Unterschied zwischen der tierischen und bakteriellen Histidindekarboxylase. Bei allen Versuchen, zellfreie Bakterien-Dekarboxylase zu erhalten, haben sich erprobte Aufschlußverfahren wie das Zerreiben mit Seesand, wiederholtes Gefrieren und Auftauen und die Essigesterautolyse nicht bewährt. Die Wirksamkeit der mit derartigen Methoden erhaltenen Extrakte ist nach dem Klären durch Zentrifugieren und Membranfiltration eine durchaus zweifelhafte.

Pilzarten, wie Aspergillus orycae, Aspergillus niger, secale cornutum und claviceps purpurea, aber auch Brauerei- und Bäckerhefen enthalten keine im p_H-Bereich 3,0—8,0 wirksame Dekarboxylase.

Die Prüfung der vorerwähnten Bakterien auf Histaminase ergibt bei Pyocayneus und Fluorescens einen höheren Gehalt als bei Coli, während die verschiedenen pathogenen Bakterien überhaupt keine Histminase produzieren. Wohl aber gelang es bei Pilzen eine Histaminase sogar in zellfreiem Zustand zu isolieren und durch Dialyse zu reinigen. Das Pilzferment wird aber im Gegensatz zu dem aus tierischen Organen durch Azeton-Äther zerstört und unterscheidet sich von diesem auch durch seine Unwirksamkeit gegenüber Cadaverin. Dagegen verlaufen die Hemmungsreaktionen mit Blausäure und Ketoreagentien bei allen Histaminasen, unabhängig von der Herkunft, gleichartig. Sch.

Maschmann, E.-Frankfurt a. M., **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen. X. Mitteilung: Über die d-Leuzyl-glyzinspaltende Peptidase.** (Biochem. Z. **311**, 256, 1942.)

Es gelingt, die aus tierischen Organen, vor allem der Meerschweinchenleber, gewonnenen d- und l-Leuzyl-glyzin (LG)-Peptidasen durch fraktionierte Fällung mit Azeton so weitgehend von einander zu trennen, daß das ursprüngliche 12fach stärkere Spaltungsvermögen der l-Komponente schließlich ebenso stark ist wie das der d-Komponente. Auch in ihrem bisher höchsten Reinheitsgrad unterscheidet sich die l-Peptidspaltung von der d-Peptidspaltung dadurch, daß sie mit Mangan allein ihre höchste Wirksamkeit erreicht, während für die volle Aktivierung der letzteren, außer Mangan ein Zusatz von Zystein erforderlich ist. An der Verschiedenheit der l- und d-LG-Peptidase ist nicht mehr zu zweifeln. Gegenüber anderen Di-Peptidasen und auch Tri-Peptidasen zeigt das bisher reinste Präparat praktisch keine Wirksamkeit mehr. Außer Mn erweisen sich auch Zn und Mg als ausgezeichnete Aktivatoren der l-Peptidase, während die letztgenannten auf die d-Peptidase ohne Einfluß sind. Diese liegt stets in inaktivem Zustand vor und bedarf mit zunehmendem Reinheitsgrad statt Mn allein immer mehr der Kombination Mn + Zystein, um vollaktiv zu werden. Die Einhaltung bestimmter SH-Konzentrationen ist hierbei wesentlich. Sch.

Maschmann, E.-Frankfurt a. M., **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen. XII. Mitteilung: Über Aminopeptidasen des Mäuse-Asziteskarzinoms.** (Biochem. Z. **311**, 374, 1942.)

In der praktisch zellfreien Aszitestumor-Flüssigkeit ist das Wirkungsvermögen gegenüber Di- und Tri-Peptiden zwar beachtlich aber viel geringer als in Glyzerinauszügen normaler Organe und deutlich schwächer als in Auszügen der auszentrifugierten Tumorzellen. Außerdem fällt das von dem der Organauszüge stark abweichende Spaltungsverhältnis verschiedener Di- und Tri-Peptide der Aszitestumor-Flüssigkeit, vor allem die fast fehlende GG-, die mäßige LG- und eine besonders starke Tripeptid-Spaltung auf. Normal ist dagegen das Aktivierungsvermögen der auch sonst als wirksam gefundenen Metalle. Von ihnen erweist sich wiederum das Kobalt als optimaler Beschleuniger der AGG- und GGG-Spaltung. Auch die Hemmung durch Komplexbildner entspricht den bisherigen Beobachtungen. Von den Halogenen wird bei Fluor ein gewisser

reaktionsverzögernder Einfluß auf einige Peptide erstmalig festgestellt. Im ganzen gesehen gleicht die Peptidasenzusammensetzung der Tumor-Flüssigkeit recht auffallend der des Mäuseserums.

Bei der Prüfung der azetongetrockneten Aszitestumor-Zellen ergibt sich wiederum ein minimales Spaltungsvermögen ihrer wässerigen Extrakte gegenüber GG, AGG und GGG, während das gegenüber LGG und LG normal ist. Extrakte aus frischem Karzinomgewebe der Impfgeschwulst vermögen GG stärker zu spalten als LG und zeigen gegenüber den drei Tripeptiden AGG, GGG und LGG dieselbe Wirksamkeit. Aber in getrocknetem Zustand erhält man aus Karzinomgewebe (allerdings aus einer anderen Untersuchungsreihe) einen Extrakt, der wie die zuvor erwähnten Auszüge aus Trockentumoren keine oder nur eine minimale Spaltung von GG, AGG und GGG ergibt. Vielleicht sind die betreffenden Peptidasensysteme durch den mit Hilfe von Azeton durchgeführten Trockenprozeß stark geschädigt worden. Sch.

Werle, E.-Düsseldorf, **Zur Kenntnis der Aminosäurekarboxylasen und der Histaminase.** (Biochem. Z. **311**, 270, 1942.)

Der Nachweis der Histidindekarboxylase in einem Organ ist vielfach erschwert, weil meist die Histaminase als Begleitferment zugegen ist und das sich bildende Histamin durch Oxydation dem Nachweis entzieht. Es wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von Putreszin in 0,01 mol. Lösung der Histaminabbau völlig unterdrückt werden kann, was auf der größeren Abbaugeschwindigkeit des Putreszins durch die als Diaminooxydase wirkende Histaminase beruht. Auf diese Weise läßt sich die Histidindekarboxylase auch in der Leber einwandfrei bestimmen, denn es hat sich herausgestellt, daß die in diesem Organ vorkommende Histidase die Histaminausbeute unter den gewählten Konzentrationsverhältnissen an l-Histidin und Putreszin nicht beeinflußt.

d-Histidin hemmt die tierische Dekarboxylase, die bekanntlich nur gegenüber der l-Komponente wirksam ist, in äquimolekularer Konzentration zum l-Histidin bereits zu 80 Proz., aber bereits bei einem Mengenverhältnis von 0,1 mg d-Histidin auf 10 mg l-Histidin macht sich die Hemmwirkung des unspaltbaren Antipoden noch bemerkbar. Durch dialytische Entfernung der d-Komponente wird die Hemmung vollständig aufgehoben.

Auffallenderweise kommt durch l- und d-Dioxyphenylalanin eine noch stärkere Hemmwirkung auf die Histidindekarboxylase zustande, die bei d-Dopa besonders in Erscheinung tritt (0,2 mg hemmen 10 mg l-Histidin zu 90 Proz.), weil l-Dopa durch eine in Organextrakten vorkommende l-Dopadekarboxylase spezifisch abgebaut wird. Man kann also durch Zusatz von d-Histidin und von d-Dopa die Wirkung der Histidindekarboxylase elektiv ausschalten, wobei die Histaminase nicht beeinträchtigt wird. (Bekanntlich wird die Histaminase durch Vitamin B^1, das eine doppelt so hohe Affinität zur Diaminoxydase besitzt als Histamin, sehr stark gehemmt.) Sch.

Widenbauer, F., und Ch. Reichel-Posen, Gaukinderklinik, **Untersuchungen über die Thrombokinase des Blutes.** (Biochem. Z. **311**, 307, 1942.)

Außer aus Zitratplasma (Lenggenhager, Helv. med. Acta **7**, 262, 1940) können auch aus Blutserum von Mensch, Rind, Pferd und Schwein durch Dialyse, Verdünnung und CO_2-Einheiten Globuline mit Thrombokinasewirksamkeit hergestellt werden. Bei diesem Vorgang muß die Thrombokinase aus einer inaktiven Vorstufe gebildet werden. Hierbei ist die Anwesenheit von Kalziumionen nicht erforderlich, doch enthält der aus mit Oxalat behandeltem Serum ausgefällte Eiweißkörper noch beträchtliche Mengen fest gebundenen Kalziums. Die aus menschlichem Serum hergestellte Thrombokinase ist thrombinarm, die aus Rinderserum thrombinreicher. Sie kann jedoch vollkommen thrombin- und auch prothrombinfrei erhalten werden, wenn von Zitratplasma ausgegangen wird und dieses durch sechsmalige Behandlung mit Kalziumtriphosphat vollständig von Prothrombin befreit wird. Unter diesen Umständen kann die von Lenggenhager beschriebene Nachbildung von Prothrombin aus einer inaktiven Vorstufe nicht beobachtet werden. Sch.

Hoffmann, J.-Wien, Technische Hochschule, **Ein bisher nicht erfaßter radioaktiver Bestandteil der Hefe.** (Biochem. Z. **311**, 311, 1942.)

Nicht nur chlorophyllhaltige Pflanzen enthalten Uranspuren. Auch in den 0,578 Proz. Aschebestandteilen der Wiener Bäckerhefe kann neben Spuren von Kupfer, Arsen und Mangan auch Uran in minimalen Mengen auf optischem Wege nachgewiesen werden. Sch.

Werle, E.-Düsseldorf, **Vorkommen der Diaminoxydase im Urin des Menschen.** (Biochem. Z. **311**, 329, 1942.)

Die bisherige Unmöglichkeit, Diaminoxydase im Urin nachzuweisen, beruht auf der Anwesenheit eines Hemmkörpers. Dieser ist offenbar nicht mit Harnstoff identisch, kann aber durch 16stündige Dialyse entfernt werden, worauf das Ferment bei Schwangeren, Nichtschwangeren und bei Männern eine etwa gleiche Aktivität entfaltet. Sch.

Wöhlisch, E., und V. Köhler-Würzburg, **Zur Frage der gerinnungsphysiologischen Bedeutung der Serumproteine.** (Biochem. Z. **311**, 408, 1942.)

Die antithrombische Wirkung des Serumalbumins wird durch Chloroformextraktion vor dem Zusatz zum Thrombin völlig, durch Zusatz von Trypsin zum Albumin-Thrombingemisch teilweise aufgehoben. Im 1. Fall übt das chloroformbehandelte (nicht sicher chloroformfreie) Albumin eine stabilisierende Wirkung auf bei 37° aufbewahrtes Thrombin aus. Im 2. Fall kommt die reaktivierende Wirkung des Trypsins nur für das Metathrombin der isolierten Serumalbuminfraktion, nicht für das des Gesamtserums zustande. Das isolierte Serumglobulin ist nur schwach antithrombisch wirksam, es vermag aber die beträchtliche antithrombische Wirksamkeit des Albumins noch recht erheblich zu steigern, wenn es vor dem Zusatz des Serumalbumins eine zeitlang auf das Thrombin einwirkt. Für die Beurteilung dieser Versuchsergebnisse ist der Befund von Wichtigkeit, daß Serumalbumin auf die unter Verlust der Gerinnbarkeit verlaufende Spontanveränderung des Fibrinogens im NaCl-Milieu bei 37° einen stark, Serumglobulin nur einen schwach verzögernden Einfluß ausübt. Eine Extraktion mit Äther inaktiviert das für die Heparinwirksamkeit als eine Art Komplement-fungierende Serumalbumin. Sch.

Jordan, P., **Begriff und Begrenzung der Quantenbiologie.** (Physis **1**, 13, 1942.)

Auch in einem Aufsatz dieser neuen Zeitschrift behandelt Jordan die autokatalytische Vermehrung. Bei der Antikörperbildung könnte es allerdings auch möglich sein, daß das Antikörpermolekül vom normalen Globulinmolekül sich durch eine Umformung unterscheidet, die es während des letzten Stadiums seiner Bildung unter Berührung mit einem Antigenmolekül erfährt. Es ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß schon ein einziges Antigenmolekül immunisierend wirken kann. „Das ergibt eine Trefferstatistik mit formal dem gleichen Gesetz wie bei der Strahlungsreaktionen oder den monomolekularen Giftwirkungen." [Obgleich bei den letzteren keine „Vermehrungen" stattfinden, sondern die Wirkung auf ein „mikrophysikalisches Steuerungsgebilde" angenommen wird. Ref.] So kommt Jordan dazu, daß er „in den Struktur- und Funktionsverhältnissen der autokatalytisch sich vermehrenden Eiweißmoleküle etwas über die heutige Quantenphysik hinausgehendes vermutet. Die weiteren Ergebnisse der Bemühungen um eine Enträtselung dieser autokatalytischen Vermehrungstätigkeit verdienen deshalb gespannte Aufmerksamkeit." R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Schikorr, G., und J. E. Schaller-Dahlem, **Das Rosten des Eisens im chemischen Laboratorium.** (Österr. Chemiker-Ztg. **45**, 135, 1942.)

Bei säurefreier Luft ist das Rosten abhängig von der Menge des abgesetzten Staubes. Waagerecht liegende Platten rosten deshalb rascher. R. E. Lg.

Endell, K., E. Wagner, J. Endell und H. Lehmann, **Über die Natur der Schlämmstoffe natürlicher Formsande.** (Gießerei **28**, 145 und 170, 1942.)

Die bei der Schlämmung ermittelte Fraktion $< 20\,\mu$ hat immer größere Bedeutung, besonders für die Grünfestigkeit der Formsande erlangt, besonders weil man seit 1930 auch die Teilchen $< 1\,\mu$ durch Röntgenanalyse erfaßte. Dazu kam 1940 K. Endells Hinweis auf die austauschfähigen Basen dieser Tone. „Heute reicht es daher nicht mehr aus, von kolloiden Tonanteilen zu sprechen. Vielmehr muß möglichst quantitativ das Verhältnis der anwesenden Tonmineralien sowie die Menge und Natur ihrer austauschfähigen Basen ermittelt werden". Die bisherigen Lücken in diesem Wissen werden hier weitgehend ausgefüllt.

Nach der von K. Endell (ebenda **27**, 465 und 499, 1941) beschriebenen Pipettmethode wurden die Schlämmstoffe $> 20\,\mu$ aus 20 natürlichen Formsanden gewonnen. Dem folgten quantitative chemische Analysen, Photometrieren der Röntgeninterferenzen des Mineralaufbaus, Bestimmung des Basenaustauschvermögens und des Enslin-Wertes als Maß der Quellfähigkeit. Die Schlämmstoffe enthielten 60 bis 80 Proz. (meist glimmerhaltige) Tone neben Kaolinit, 5 bis 10 Proz. Eisenhydroxydgele und stets feinsten Quarz bis höchstens 20 Proz. Die Scherfestigkeit Grün nimmt mit der Menge der austauschfähigen Basen zu. Die Sinterfähigkeit bei 1400° C ist stark abhängig von der Menge der Flußmittel (Eisenoxyd, Erdalkalien und Alkalien). Die Verminderung der Gasdurchlässigkeit mit Verkleinerung der Teilchen wird bestätigt. Eine Ausnahme, die bei hohem Gehalt an Feinem doch eine größere Gasdurchlässigkeit zeigte, wird erklärt durch eine beim Sieben sich zeigende Neigung zu kugeliger Absonderung. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Jebsen-Marwedel, H.-Gelsenkirchen, **Zur Kristallisation von Tiegelschmelzen.** (Glastechn. Ber. **20**, 209, 1942.)

Rhythmische Fällungen sind auch bei Gläsern nicht ausgeschlossen. Aber die von P. Beyersdorfer (ebenda **20**, 129, 1942) wiedergegebenen Bilder zeigen eine Schlierenkristallisation längs der durch thermische Umlaufbewegung im Tiegel hervorgerufenen Strömungsfiguren an. R. E. Lg.

Lehmann, H.-Dresden, **Begriffbestimmungen für Rohstoffe der keramischen Industrie.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **23**, 301, 1942.)

„Tonsubstanz" ist der Anteil eines Tons, der für die charakteristischen tonartigen Eigenschaften verantwortlich ist. Hauptsächlich Kaolinit, Montmorillonit und glimmerartige Tonmineralien, teilweise in kolloider Form.

„Rohkaolin" (Porzellanerde, Erde) ist ein lockeres, neben Quarz verschiedener Korngröße Kaolin enthaltendes Material, ein natürliches Zersetzungsprodukt verschiedener feldspathaltiger Gesteine.

„Feinkaolin" (geschlämmter Kaolin), aus Vorigem erhalten durch Windsichtung, Schlämmen, Flotation oder Elektrophorese. Überwiegend Kaolinit.

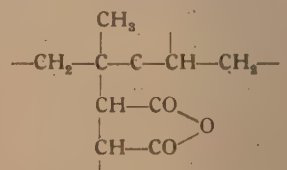
„Ton" im weitesten Sinn ist jedes natürlich vorkommende, Tonerde, SiO_2 und Wasser in chemischer Bindung enthaltendes Gestein, welches mit einer gewissen Menge Wasser eine mehr oder weniger bildsame Masse bildet.

In dieser Weise werden noch 12 weitere Benennungen vorgeschlagen, um sehr viele andere, von den Erzeugern und Verbrauchern benutzte Bezeichnungen unnötig zu machen. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

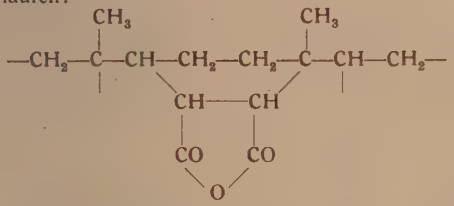
Bras, J. le-Institut Français du Caoutchouc, **Ein neuer Kunststoff: Anhydrid-Kautschuk.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 43, 1942.)

Wenn man Kautschuk auf der Mischwalze mit Maleinsäureanhydrid behandelt, erhält man einen unlöslichen, weniger thermoplastischen „Anhydridkautschuk". Infolge der Unlöslichkeit des Produktes wird die folgende Formel vorgeschlagen:



Maleinsäureanhydrid bildet also Brücken zwischen den Kautschukmakromolekülen. Bacon und

Farmer nehmen die gleiche Reaktion in Toluollösung vor und erhielten sogar bei 20 Proz. Anhydridzusatz noch leicht lösliche Produkte. In Lösung scheint daher die Reaktion nach dem folgenden Schema zu verlaufen:



Auf der Mischwalze verläuft wegen der hohen Konzentration der Makromoleküle die Anlagerung unter Brückenbildung. Schon 1 Proz. Anhydrid reichen aus, den Kautschuk einem schwach vulkanisierten Präparat ähnlich zu machen.

Zur praktischen Anwendung des Anhydrid-Kautschuks werden alle jene Anwendungsgebiete vorgeschlagen, welche einen weniger thermoplastischen und chemisch widerstandsfähigeren Kautschuk verlangen. Ueberreiter.

Cotton, E., geb. Feytis, **Über die magnetische Anisotropie des Kautschuks.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 91, 1942.)

Kautschuk wurde in einem Reagenzglas mit Säure zu einem kleinen Zylinder koaguliert. Dieses Koagulat ist diamagnetisch wie Latex. Dann wurde das Stück gedehnt, während 36 Stunden; die bleibende Verlängerung war 7,8—2 = 5 cm. Diese Probe stellte sich unter einen Winkel von 66° zu den Kraftlinien ein. Stärkere Verformungen besonders im heißen Wasser ergaben sogar Parallelstellung zum magnetischen Feld. Man kann also aus dem Einstellwinkel auf den Verformungsgrad schließen. Plexiglas zeigt die gleiche Erscheinung. Quantitative Angaben werden nicht gemacht, es scheint sich um einmalige Versuche zu handeln. Ueberreiter.

Sibiriakoff, I.-Institut Français du Caoutchouc, **Die Herstellung weichen Kautschuks.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 115, 1942.)

Es werden die neuesten Verfahren kurz geschildert, um bereits bei der Kautschukgewinnung weicheren Kautschuk herzustellen. Dadurch wird die zur Plastifizierung nötige Zeit um 50—60 Proz. und die von der Mischwalze aufzuwendende Kraft um 50 Proz. herabgesetzt. Größere Mengen dieses weichen Kautschuks werden jedoch noch nicht hergestellt, das Verfahren befindet sich noch in der Erprobung. Ueberreiter.

Boiry, F., **Über die Heißluftvulkanisation des Kautschuks.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 154, 1942.)

Es wird eine ausführliche Untersuchung über die Wirkung der Alterungsschutzmittel beschrieben. Es stellt sich heraus, daß diese Mittel in der Tat hochwirksam sind. Einzelne Unterschiede der Einwirkung, besonders bei Bleisalzen, werden beschrieben. Ueberreiter.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Staudinger, H., und R. Mohr-Freiburg i. Br., **Über den Unterschied zwischen ungefällten und merzerisierten Zellulosen von den nativen Faserzellulosen.** (J. prakt. Chem. N. F. **158**, 233, 1941.)

Native Zellulose mit einem Polymerisationsgrad über 400 wird von 10proz. NaOH merzerisiert, aber nicht gelöst. Ungefällte Zellulose bis zu einem Polymerisationsgrad 1200 löst sich darin. Azetylierte native Zellulose von einem Polymerisationsgrad über 400 ist in organischen Lösemitteln unlöslich. Aus umgefällter Zellulose gewonnene Azetate lösen sich in organischen Lösemitteln selbst bis zu einem Polymerisationsgrad 2000. Nicht abgebaute merzerisierte Zellulosen verhalten sich wie die nativen. Sie zeigen auch Kugelquellung, die z. B. bei Kunstfasern nicht auftritt. R. E. Lg.

Staudinger, H., und K. Eder, **Molekulargewichtsbestimmungen und Viskositätsuntersuchungen an abgebauten Zellulosetriazetaten.** (J. prakt. Chem. N. F. **159**, 39, 1941.)

Bei höhermolekularen reinen Zellulosen vom Polymerisationsgrad 50 an wird die K_m-Konstante $5 \cdot 10^{-4}$ neu bestätigt. Die gleiche K_m-Konstante wird auch aus dem Verhältnis der Viskositätszahlen von umgefällten polymerhomologen Zellulosen in Schweizer-Reagens zu denen von den polymeranalogen Nitrozellulosen in Azeton erhalten. Die Viskositätszahlen der Nitrozellulosen sind fast doppelt so groß als die der Zellulosen. Da die K_m-Konstante der Nitrozellulose 10 bis $11 \cdot 10^{-4}$ ist, so ergibt sich als Konstante der Zellulose 5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-4}$. Diese Konstante gilt nur für reine Faserzellulosen, wie Baumwolle und Ramie, die durchaus noch nicht einheitlich ist, sondern nur durch Fraktieren von den höchsten und niedersten Anteilen befreit ist. Für fast einheitliche Produkte sind die Konstanten der Zelluloseazetate und Zellulosen etwa 10 bis 20 Proz. niedriger. In der Praxis arbeitet man aber nie mit so einheitlichen Präparaten. R. E. Lg.

Schulz, G. V.-Freiburg i. Br., **Bemerkungen zu einer Arbeit über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Azetylzellulosen von Lachs und Grossmann.** (J. prakt. Chem. N. F. **159**, 130, 1941.)

Trägt man jene, 1939 angegebenen Zahlen der reduzierten osmotischen Drucke von Azetylzellulosen in Chloroform in Kurven ein, so ergeben sich Widersprüche. Schulz gibt mehrere Möglichkeiten von Versuchsfehlern an, so das Nichtrühren während der Nacht und eine gewisse Plastizität der Kollodiumsäckchen. Jedenfalls scheint Grund vorzuliegen, die Untersuchungsmethode als nicht einwandfrei zu betrachten. R. E. Lg.

Staudinger, M.-Freiburg i. Br., **Der fibrilläre Bau natürlicher und künstlicher Zellulosefasern.** (J. prakt. Chem. N. F. **160**, 203, 1942.)

Bei den als Modelle benutzten Kunstfasern aus Polyoxymethylen oder Polyäthylenoxyd erkennt man deutlich den Polymerisationsgrad in den mikroskopischen Bildern. Bei den durch 1 Proz. H_2O_2 in 2 Proz. NaOH verschieden weit abgebauten Baumwoll- und Ramiefasern äußert sich das jedoch nicht. „Eine einmal in der Natur gebildete makromolekulare Struktur erweist sich also als außerordentlich stabil. Sie bleibt erhalten, auch wenn die Makromoleküle des Naturprodukts stark abgebaut sind." Erst Hämmern oder Zerdrücken, besonders nach vorangegangener Quellung in 11 Proz. NaOH oder im Schweizer-Reagens läßt die Unterschiede im Polymerisationsgrad erkennen.

16-13-102-1

Die auch bei der Kunstfaser vorhandene Fibrillärstruktur ist im Vergleich zur Naturfaser durch Sekundärstrukturen stark gestört. Letztere entstehen bei der raschen äußerlichen Erstarrung des Flüssigkeitsfadens. Die Anordnung außen und innen wird dadurch verschieden. Aus dem pflanzlichen Zellsaft werden dagegen wahrscheinlich nicht fertig vorgebildete [also fertig polymerisierte] Zellulosemoleküle ausgeschieden, sondern es werden Glukosereste gleichzeitig in die Makromoleküle und in das Kristallgitter der Wand eingelagert. [Später heißt es allerdings, „die Annahme besonderer Hautsubstanzen der Zellulose erscheint verfrüht".]

Zu den Mizell-Theorien der Zellulose heißt es: „Sie sind als ein Zustand dieser Stoffe anzusehen und nicht als vorgebildete charakteristische Bausteine, in die die Stoffe zerlegt werden können. Versucht man letzteres, so wird dieser Zustand verändert bzw. zerstört, wie bei der Quellung oder durch starke mechanische Eingriffe, z. B. durch Mahlung. Man erhält durch solche Operationen immer wieder linear aufgesplitterte Strukturen, deren letzte Einheit das Makromolekül ist." R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Ritter, K.-Frankfurt a. M., **Der Aufbau der Eiweißkörper und die Eiweißstoffe des Weizenmehls.** (Mühlenlabor. **9**, 1, 1939.)

Auch hier werden Bedenken ausgesprochen gegen die Einteilung nach Fraktionen, die sich durch ihre Löslichkeiten unterscheiden. Bei der gleichen chemischen Zusammensetzung sind diese verschieden, je nachdem die Moleküle mehr sphärisch oder linear gebaut sind. Schon bloßes Trocknen kann aber die Form ändern. In den natürlichen Stoffen sind die Eiweißarten wahrscheinlich meist nicht so getrennt enthalten wie in den Fraktionen. Die sogenannten Lösemittel bringen oft tiefgreifende Eingriffe. M. J. Blish (1936) gewann z. B. aus dem Kleber auch einen Eiweiß-Lipoid-Symplex. C. O. Swanson (1938) ging so weit, im Weizenendosperm einen einzigen Eiweißkomplex zu vermuten.

Die Eigenschaften des (gliadin- und glutaminreichen) Klebers werden in hohem Maß davon beherrscht, ob (je nach den Redox-Verhältnissen) die SH-Gruppen des Zysteins sich erhalten haben, oder ob (durch Verlust von H_2) die SS-Gruppen des Zystins auftraten. Letztere bilden Disulfid-Brücken, welche (ähnlich wie bei der Kautschuk-Vulkanisation) die Ketten vernetzen und dadurch die Quellbarkeit vermindern und die elastischen Eigenschaften erhöhen. Es war bekannt, daß dem Kleber durch gewisse Reduktionsmittel, wie SO_2 oder H_2S, die Kohäsion und elastischen Eigenschaften genommen werden. Die gleiche Wirkung fand Ritter bei KCN, Thioglykol- und Thiomilchsäure. Er konnte dies auf Spaltung der SS-Gruppen zurückführen. Deshalb verleihen diese dem Feuchtkleber die Nitroprussidreaktion. Die Annahme von H. Jörgensen (1939), daß die Kleberschwächung durch Glutathion durch eine Wirkung auf die Proteinasen bedingt sei, genügt nicht. Die Aufhebung der vernetzenden SS-Brücken ist entscheidender. So bekommen auch die oxydierenden Mehlveredelungsmittel eine andere Beleuchtung.

Ein Film, der aus einer Lösung von Trockenkleber in wässeriger Ameisensäure und Verdunsten des Lösemittels hergestellt worden war, zeigt in polarisiertem Licht Doppelbrechung, wenn er unter Spannung getrocknet worden war. Die Fadenmoleküle haben sich in der Zugrichtung parallel geordnet. Das bedingte auch, daß ein solcher Film bei der Quellung in Formamid in der Länge nur 35 Proz. zunahm, in der Breite aber 130 Proz.

L. Pillemer (1938) fand die Keratine artspezifisch in Abhängigkeit vom Redox-Zustand der SH-Gruppen. Ritter vermutet, daß ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Qualität und Sorte (Herkunft) für die Bearbeitung des Getreideeiweißproblems neue Möglichkeiten eröffnet. R. E. Lg.

Wöhlisch, E.-Würzburg, **Untersuchungen über den Rühreffekt bei der Blutgerinnung.** (Biochem. Z. **309**, 238, 1941.)

Aus einem Versuch mit Menschenzitratplasma, das mit fertig gebildetem Thrombin (Menschenserum), unabhängig davon, ob mit einem Glasstempel gerührt wird oder nicht, dieselbe Gerinnungszeit ergibt, kann geschlossen werden, daß die zweite Phase der Blutgerinnung nicht durch Rührbewegungen beeinflußt wird. Die bei der Gerinnung von Nativblut beobachtete und noch nicht analysierte Gerinnungsbeschleunigung durch Rühren des Gerinnungsgefäßes muß daher mit einer beschleunigten Thrombinbildung in Zusammenhang stehen. Auffallenderweise macht sich aber bei unter Bewegung gerinnendem Blut ein Mindergehalt an Thrombin in dem entstandenen Serum bemerkbar. Dieser kann nicht durch eine Förderung der Metathrombinbildung (Bildung inaktiver Thrombin-Albuminverbindungen) erklärt werden, denn starkes Schütteln von frischem Serum, von isoliertem Thrombin und von Thrombin-Serumalbumingemischen setzt die Gerinnungsaktivität nur geringfügig herab. Wohl aber ergibt ein Versuch mit gereinigten Gerinnungsfaktoren, daß die Bindung des Thrombins an Fibrin bei Bewegung des Gerinnungssystems stark vermehrt wird. Diese Bindung, die durch Temperaturerhöhung eine deutliche Steigerung erfährt, ist offenbar die Ursache der Thrombinverminderung im Serum des unter Bewegung gewonnenen Blutes. Sch.

Steiner, G.-Karlsruhe, **Der Einfluß der Gefrierlagerung auf das mechanische Verhalten des Rindermuskels.** (Z. ges. Kälte-Ind. **48**, 29, 1941.)

Ähnlich wie bei der normalen Reifung nimmt auch beim schlachtfrisch, noch lebend eingefrorenen Rindermuskel die Zähigkeit (mechanische Festigkeit) zunächst zu (Totenstarre), um dann abzunehmen und einem unter dem Anfangswert liegenden Grenzwert zuzustreben. Die Reifungsgeschwindigkeit ist bei -18^0 und -24^0 etwa ein Drittel derjenigen bei $-8{,}5^0$.

Das langsamere Reifen von Muskeln alter Tiere wird zu deuten versucht durch eine geringere Angreifbarkeit der Myosinmizellen durch die Enzyme. Das Bindegewebe hat mit der Reifung nichts zu tun. Schwerer verständlich ist der Einfluß des Geschlechtes, wenn auch bekannt ist, daß der Stiermuskel stärker quellungsfähig ist als Kuhmuskel.

Der Eiweißabbau durch die körpereigenen Enzyme ist beim Säugetiermuskel bei -24^0 gering, weil diese Enzyme auf etwa 37^0 eingestellt sind. Anders ist es bei Fischen der nördlichen Meere. Ihre Enzyme arbeiten bei -24^0 stärker. Ob auch bei den Fischen Alter und Geschlecht eine Rolle spielt, ist noch nicht festgestellt. R. E. Lg.

Ritter, K.-Frankfurt a. M., Mühlenchemie, **Über ein einfaches Verfahren zur Feststellung des Auswuchsgrades.** (Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **29**, 20, 1942.)

Hohe Zuckerwerte kennzeichnen an sich nicht die Auswuchsmehle. β-Amylase bedingt eine viel geringere Spaltung des Stärkemoleküls als α-Amylase. Das Maltosebildungsvermögen erweist sich als abhängig von dem Anteil der mechanisch bei der Vermahlung verkleisterten Stärke. Hohe Werte für ersteres brauchen nicht durch die es fördernde Dextrinierung der Stärke durch α-Amylase, d. h. durch Auswuchs bedingt zu sein. Die α-Amylase bringt Viskositätsabfall und Verlust der normalen Jodfärbung. Als haltbare Vergleichsfärbung für die rote Jodfärbung empfiehlt Ritter eine mit wenig Ausziehtusche versetzte Kobaltchlorür-Lösung, bei welcher die Ausflockung der Tusche durch Gelatinezugabe verhindert ist. Als Vergleich der gelben Jod-Färbung dient eine dünne gelatinehaltige $K_2Cr_2O_7$-Lösung. R. E. Lg.

n) Wasser.

Bernard, A.-Stuttgart, **Über das Verhalten von Kalzium- und Magnesiumsilikaten im Dampfkessel.** (Mitt. Ver. Großkesselbesitzer **1938**, 1.)

Die nach den üblichen Enthärtungen verbleibenden etwa 0,1 Proz. Resthärte genügen, um mit der nicht entfernten SiO_2 schwerlösliche Ca- und Mg-Silikate zu geben, die äußerst festhaftenden Kesselstein hervorrufen. Deshalb entfernt Geisler die SiO_2 mit gefälltem MgO bis auf 1 mg/Liter. — Durch einen Phosphatüberschuß im Dampfkessel kann man weiterhin die Entstehung von Silikatkesselstein stark vermindern, da die Phosphatausscheidungen kolloid sind.

Bei 20° C ohne Überdruck setzt sich gelöstes $Ca(OH)_2$ mit kolloider SiO_2 zu Ca-Metasilikat um. Mit steigender Temperatur nimmt dessen Löslichkeit ab. — Bei Gegenwart von $CaSO_4$ ist die SiO_2 löslicher als in Gegenwart von $Ca(OH)_2$.

Durch die Unlöslichkeit des MgO und $Mg(OH)_2$ erfolgte bei den Versuchen die Umsetzung mit der SiO_2 (auch bei überschüssigem Alkali) viel langsamer. Zwischendurch kann ein Teil der SiO_2 aus der Lösung verschwinden, weil Adsorption an den Bodenkörper stattfindet. Letzteres Verfahren (Zugabe von suspendiertem MgO oder $Mg(OH)_2$ und Adsorption der SiO_2) nutzt die I. G. bei ihrem Entkieselungsverfahren aus. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Ryschkewitsch, E.-Frankfurt a. M., **Die plastische Deformierbarkeit spröder Körper.** (Glastechn. Ber. **20**, 166, 1942.)

Weitere Stützen für die Ansicht von A. Smekal (1941), daß Schleifen und Polieren grundsätzlich verschiedene Vorgänge sind und daß der Poliervorgang in einer plastischen Deformation der Oberflächenanteile besteht. Hinweis, daß nicht nur duktile Metalle, sondern auch ausgesprochen spröde Körper einen gewissen, mit zunehmender Temperatur ansteigenden Plastizitätsgrad besitzen. Ein einheitlicher Steinsalzkristall läßt sich schon bei Zimmertemperatur verbiegen, Kohlestücke bei 2200°, obgleich der Schmelzpunkt erst bei 3800° erreicht ist.

Zuweilen ist die Ritzspur auf spröden Werkstoffen nicht glatt, sondern feinstperiodisch unterbrochen. So bei der Ritzung von Glas mit Siliziumkarbid oder Rubin mit Diamant. Es wird mit der Möglichkeit gerechnet, daß sich auch hier wie bei den Metallen (vgl. L. Graf, Z. Elektrochem. **48**, 181, 1942) eine Mosaikstruktur äußert. Es wurden dabei Abstände von 1,3 μ bis hinunter zu 0,7 μ gemessen und folgende Deutung angenommen: „Das Schleifkorn ruft innerhalb einer Mosaikzelle plastische Deformation hervor, wonach beim Weitervorrücken des Schleifkorns das ganze Mosaikelement aus dem Verband herausgerissen wird. Darauf wird das nächste Mosaikelement plastisch deformiert."

In der Praxis hat sich herausgestellt, daß beim Polieren von harten und spröden Körpern mit Diamantstaub für die Unterlagscheiben die Faserung usw. der Holzart von großer Bedeutung ist. Will man das Zerbrechen und Herausreißen der Kristallite aus einem polykristallinen Material oder die spanabhebende Wirkung der Schleifkörner verhindern, und nur die plastische Deformation der Oberflächenteilchen allein erzielen, so muß man sorgen, daß der spezifische Druck eines jeden angreifenden Korns eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Größe und Form des Korns ist nicht allein maßgebend. Der Druck der Kornspitze darf die molekulare Druckfestigkeit des zu polierenden Körpers nicht überschreiten.

R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Hoffmann, Fr., und G. Pfestorf-Physikal.-Techn. Reichsanstalt, **Über ein neues Verfahren zur Eichung des Glutfestigkeitsprüfers.** (Kunststoff-Technik **11**, 293, 1941.)

Auf die Mitte des waagerecht eingespannten Silitstabes wird ein Stückchen Silberdraht von 5 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser gelegt und unter ständiger Beobachtung mit dem Fernrohr bei langsamer Steigerung der Strombelastung die Heizleistung bestimmt, bei der das Silberstückchen zu einer Kugel zusammenschmilzt. Da früher die optisch-pyrometrisch festgelegte Schwarze Temperatur 950° war, mit dem Silberschmelzpunkt sich jetzt zu 955° ergibt, beträgt die Differenz gegen früher nur 5°. Dieser Unterschied dürfte gegenüber der Unsicherheit in der Temperatur bei Anlegen des Prüflings nicht in Betracht kommen. Das Verfahren ist jederzeit leicht reproduzierbar. Ueberreiter.

Röhrs, W., und W. Werner-T. H. Berlin, Inst. für Kunststoffe und Anstrichforschung, **Zur Herstellung von Preßstoff-Prüfstäben.** (Kunststoff-Technik **11**, 298, 1941.)

Es werden Anregungen zur Planung einer Einheitsform für Normstäbe gegeben. Als solcher wird ein Barrenstab von trapezförmigem Querschnitt vorgeschlagen. Die Barrenstabform bietet folgende Vorteile:

1. die Möglichkeit, wahlweise einen, zwei oder drei Stäbe in einem Preßgang zu pressen;
2. die Gewähr einwandfreien Verpressens auch der leicht fließenden Massen;
3. die Beschränkung unerwünschter Nacharbeit und von Fehlerquellen durch Ausschaltung der Gratbildung an der Unterseite der Prüfstäbe;
4. die Möglichkeit exakter Längenmessung zur Bestimmung von Schwindung und Ausdehnungs-Koeffizient. Ueberreiter.

16-13-102-1

Belani, E.-Villach, **Einrichtungen zur Herstellung faseriger Preßmassen.** (Kunststoff-Technik **12**, 11, 1942.)
Es werden die besonderen Schneide-, Zerlegungs- und Tränkmaschinen beschrieben, mit denen man auf einfache und wirtschaftliche Weise zu technisch hochwertigen Preßmassen gelangt. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Distanzierte Teile bei Preßwerkzeugen.** (Kunststoff-Technik **12**, 38, 1942.)
Die geeigneten Einrichtungen, Werkzeugteile zu distanzieren, werden an einer Reihe von Beispielen besprochen. Ueberreiter.

Güttner, R.-Port, Rhein, **Preßstoff-Gleitlager in Entwurf und Ausführung.** (Kunststoff-Technik **12**, 43, 1942.)
Es wird an Hand von Beispielen aus der Forschungsarbeit deutscher Firmen, die durch Bekanntgabe von eingetragenen Schutzrechten offenkundig geworden sind, die Rechtslage auf dem Gebiet der Kunstharzpreßstofflager erörtert. Gleichzeitig wird auf die Bewährung der verschiedenartigen Vorschläge eingegangen und auf diesbezügliche Veröffentlichungen hingewiesen. Ueberreiter.

Hemmersbach, Josef-Troisdorf, **Zur Spritzgußtechnik nichthärtbarer Kunststoffe.** (Kunststoff-Technik **12**, 47, 1942.)
Es wird ein Verfahren angegeben, nach dem man die Druckverluste beim Spritzen und den Einspritzdruck an der Düsenöffnung messen kann. Ueberreiter.

Hultzsch, K.-Wiesbaden-Biebrich, **Entstehung und Aufbau gehärteter Phenolharze.** (Kunststoffe **32**, 69, 1942.)
Die Ergebnisse der von verschiedenen Forschern, u. a. dem Verf. und seinen Mitarbeitern, in letzter Zeit an Modellsubstanzen durchgeführten Untersuchungen über die Härtung von Phenolharzen werden zusammengefaßt, und es wird eine Übersicht über die hierbei stattfindenden Reaktionen gegeben. Die verschiedenen auf Grund dieser Umsetzungen möglichen Bindungsarten werden behandelt, und es wird gezeigt, welche Vorstellungen sich für ihr Vorhandensein in den verschiedenen gehärteten technischen Harzen ergeben. Abschließend werden die Frage des Molekulargewichtes gehärteter Phenolharze und die Umsetzung von Phenolharzen mit Fremdstoffen im Sinne der Chromenringbildung erörtert. Ueberreiter.

Henning, A.-Leuna, **Das Schweißen thermoplastischer Kunststoffe. 1. Teil. Entwicklung des Schweißverfahrens. Schweißen von Igelit PCU-Platten.** (Kunststoffe **32**, 105, 1942.)
Es werden Ergebnisse ausführlicher Festigkeitsuntersuchungen von Schweißverbindungen an Platten und Rohren aus Polyvinylchlorid (Igelit PCU) mitgeteilt. Zunächst wird die Entwicklung des Schweißverfahrens nichthärtbarer Kunststoffe kurz geschildert und dann insbesondere über das Schweißen mit Zusatzdraht berichtet. Es wurde untersucht, worauf bei Anordnung, Vorbereitung und Ausführung von Schweißverbindungen besonders geachtet werden muß, welche Umstände die Güte der Schweißverbindung beeinflussen und inwieweit die Schweißnaht mechanischen und chemischen Beanspruchungen standhält. In dieser Arbeit wird nur über Versuche an geschweißten Platten berichtet. Ueberreiter.

Henning, A.-Leuna, **Das Schweißen thermoplastischer Kunststoffe. 2. Teil: Schweißen von Vinidur-Rohren. Anwendungsbeispiele aus der Praxis.** (Kunststoffe **32**, 183, 1942.)
Während im ersten Teil der Arbeit vorwiegend die Festigkeit von geschweißten Platten aus Igelit PCU behandelt wurde, wird im folgenden über Schweißverbindungen an Igelit PCU-Rohren und über Erfahrungen der Praxis mit dem Schweißen von Kunststoffen berichtet. Ueberreiter.

Bechtold, F.-Trostberg, **Erfahrungen mit Kunstharzpreßstofflagern.** (Kunststoffe **32**, 190, 1942.)
Fünfjährige Erfahrungen, besonders die planmäßige Auswertung der Verschleißergebnisse werden mitgeteilt. Ueberreiter.

Beck, H., und F. Schaupp-Ludwigshafen a. Rh., **Spritzguß von Igamid.** (Kunststoffe **32**, 205, 1942.)
Es wird eine neu entwickelte Schiebedüse ausführlich beschrieben. Ueberreiter.

Brinkmann, C.-Berlin, **Einfluß der Wärmebehandlung auf Schlagbiegefestigkeit und Kerbfähigkeit von Hartpapier und Hartgewebe.** (Kunststoffe **32**, 213, 1942.)
Es wird gezeigt, daß sich die Schlagbiegefestigkeit und Kerbzähigkeit der auf Kresollackgrundlage aufgebauten, geschichteten Isolierstoffe bei Wärmeeinwirkung abnimmt. Es wird neben einem Einfluß des verringerten Flüchtigkeitsgehaltes eine zunehmende Aushärtung des Werkstoffes verantwortlich gemacht. Bei den höheren Temperaturen kommt noch die Zersetzung des Faserstoffes hinzu. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Bemessung der Spritzpreßformen für härtbare Kunststoffe.** (Kunststoffe **32**, 217, 1942.)
An Hand von Beispielen wird gezeigt, welche Faktoren maßgebenden Einfluß auf die Bemessung der Spritzpreßformen ausüben und wie die richtige Bemessung vorzunehmen ist. Ueberreiter.

Peter, F. J., **Einheimische Rohstoffe und ihre Vorteile in Anstrichen.** (Z. wirtsch. Fertigung **45**, 11, 1941; Farben-Ztg. **47**, 179, 1942.)
Phenol und Formaldehyd wird nur so weit kondensiert, daß noch Lösemittel wirksam sind. Die nach Verdunsten des letzteren übrigbleibende klebrige Schicht wird durch Erhitzen auf 180° bis 200° zu einer harten Schicht weiterkondensiert. Die besonders widerstandsfähigen Chlorkautschuklacke haben sich durch Wahl der Lösemittel spritzbar machen lassen.
Bei den neuzeitlichen Lacken muß man sich an die Vorschriften der Hersteller halten. Die Verdünnungsmittel dürfen nicht beliebig gewechselt werden. Die verschiedenen Metalle erfordern verschiedene Lacke. Fett, Schmutz, Rost und Feuchtigkeit muß von der Metalloberfläche gründlich entfernt sein, damit eine genügende Verankerung erfolgt. Alte Lackschichten dürfen nicht überstrichen, sondern müssen erst entfernt werden. R. E. Lg.

Anonym, **Künstlicher Leim zur Sperrholzherstellung.** (Brit. Plastics [Bedford] **13**, 186, 1941.)
Der allgemeinen Verwendung von Harnstoff-Formaldehydleimen zur Sperrholzherstellung steht ihr

16-13-102-1

starker Wassergehalt und das dadurch bedingte Quellen der dünnen Holzfolien bei der Verarbeitung entgegen. Zur Abhilfe dieser Mißstände ist von der Firma Aero-Research, Duxford, ein Verfahren entwickelt worden, bei dem der Leim in Form eines Schaumes aufgetragen wird, wobei für eine Fläche von 9,3 qm nur 610 g Material aufgetragen werden. Auf diese Weise können dünne Sperrplatten hergestellt werden, ohne daß beim Trocknen durch den Wassergehalt des Leimes Runzeln auftreten. Die bei einer Trockentemperatur von 60° hergestellten Platten halten ohne weiteres ein je 3stündiges Eintauchen in Wasser von 60 und 100° C aus. Ueberreiter.

Halls, E. E., **Kunstharzleime und -klebstoffe.** (Plastics [London] **5**, 73, 1941.)

In Fortsetzung der Reihe werden in diesem Artikel die Polystyrol-, Polyvinyl- und Glyptalklebstoffe behandelt und Rezepte für erprobte Mischungen angegeben. Die unter den Namen Gelva in den Handel gebrachten Polyvinylester dienen vor allem als Sicherheitsglaszwischenschicht, da sie im Gegensatz zu Nitrozellulose bei Sonnenbestrahlung nicht nachdunkeln. Auch ist ihre Festigkeit bedeutend, sie halten einen Zug bis zu 158 kg/qmm aus. Polystyrolklebstoffe, die wegen der Sprödigkeit ihrer Filme mit Weichmacher versetzt werden, haben, wie ihre Ausgangssubstanz, einen geringen Verlustwinkel bei hohen Frequenzen und werden deshalb vor allem in der Radiotechnik verwandt. Glyptalkleber dienen vor allem zum öldichten Verschluß von Dichtungen. Ueberreiter.

Scott, J. R., **Neosyl, ein neuer aktiver Füllstoff.** (Trans. Instn. Rubber Ind. **8**, 94, 1941.)

Es ist ein aus heißer Alkalilösung gefälltes, 5 Proz. Magnesiumoxyd enthaltendes Aluminiumsilikat. Als Füllmittel ist es wegen seiner geringen Dichte und guten Benetzbarkeit besonders geeignet. Es verleiht den Kautschukvulkanisaten und unvulkanisierten Mischungen größere Festigkeit als Kieselgur, Magnesiumkarbonat oder Porzellanerde. Nachteilig wirkt es, indem es die Hygroskopizität der Mischungen erhöht. Mit organischen Beschleunigern verträgt es sich, die Wirkung von Diphenylguanidin wird sogar von ihm verbessert. Ferner ist von Bedeutung, daß mit ihm Zinkoxyd in den meisten Fällen ersetzbar ist und daß es vollständig aus in England heimischen Rohstoffen hergestellt werden kann. Ueberreiter.

Martin, S. M. jr., **Die Benzinfestigkeit von Thiokol F.** (India Rubber Wld. **104**, 40, 1941.)

Ein Marmeladeglas wird mit Petroleum gefüllt und mit der zu prüfenden Folie verschlossen, die zum Schutz gegen Durchbiegung von einem grobmaschigen Drahtnetz gestützt wird. Das Glas wird in einem Raum von 28° aufgehängt und seine Gewichtsabnahme 28 Tage verfolgt. Es werden 4 Mischungen, und zwar 100 Teile Thiokol, 100 Teile Thiokol + 20 Teile Kunstkautschuk, 100 Teile Thiokol + 60 Teile Kunstkautschuk, 100 Teile Kunstkautschuk geprüft und festgestellt, daß die Durchlässigkeit gegenüber Flugbenzin der Oktanzahl 73 bei 1,57 mm starken Folien für Probe 1 und 2 nach 25 Tagen praktisch Null ist. Probe 3 läßt rund 1,3 g/qcm, Probe 4 0,5 g/qcm durch. Die gleichen Versuche wurden mit einer auf 70 Proz. Benzin, 10 Proz. Benzol, 10 Proz. Toluol und 10 Proz. Xylol bestehenden Mischung angestellt. Nach 8 Tagen läßt Probe 1 0,016 g/qcm, Probe 2 0,031 g/qcm, Probe 3 0,094 g/qcm, Probe 4 1,17 g/qcm durch. Ferner werden Untersuchungen über die Diffusion von mehrschichtigem Kautschuk angestellt. Ueberreiter.

Greenwood, H. W., **Metallpulver als Kunstharzfüllstoffe.** (Plastics [London] **5**, 51, 59, 1941.)

In einer Übersicht wird darauf eingegangen, wie sich die physikalischen Eigenschaften von Kunststoffen durch Metallpulverbeimischungen verändern lassen. Man kann so eine erhöhte Härte, elektrische und Wärmeleitfähigkeit erzielen. Dies muß aber unter genauer Berücksichtigung der Metallpulvereigenschaften geschehen, wie das am Beispiel der Beimischung von Aluminium oder Kupfer zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit gezeigt wird. Es entsprechen in der Wirkung 5 Proz. Aluminium 10 Proz. Kupferpulver. Obgleich die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers viel größer ist, hat doch Aluminium eine viel geringere Dichte, und es kommen so in dem Harzkörper auf den Rauminhalt viel mehr leitende Teilchen. Ferner zu beachtende Punkte sind die Verträglichkeit, Oberflächenform und Oxydierbarkeit des Pulvers. Ueberreiter.

Greenwood, H. W., **Metallpulver als Kunstharzfüllstoffe.** (Plastics [London] **5**, 69, 1941.)

Im Anschluß an die Arbeit im vorigen Heft wird an einem Beispiel die Bedeutung der Metallbeimischung zu Kunstharzen gezeigt. Um an dünnen Metalldrähten plane Oberflächen anzuschleifen, ist es in der Metallographie üblich, mehrere Drähte in einen Kunstharzblock einzupolymerisieren. Bei gewöhnlichem Harz tritt der Mißstand auf, daß die einhüllende Substanz vom Schleifmaterial stärker angegriffen wird als die Metalldrähte, so daß deren Oberfläche nicht plan, sondern sphärisch wird. Dies tritt nicht ein, wenn man das Harz mit Metallpulver härtet, wobei das beigemischte Pulver möglichst ein Sieb von 200 Maschen pro Zoll passieren soll. Ueberreiter.

Greenwood, H. W., **Metallpulver als Kunstharzfüllstoffe.** (Plastics [London] **5**, 136, 1941.)

In Fortsetzung seiner Artikelreihe wird hier auf den Einfluß der Teilchengröße und Form eingegangen, die im Gegensatz zu den Kunststoffen bei den Metallpulvern von größter Wichtigkeit für ihre Verarbeitung sind. Berücksichtigt man z. B. nicht die Oxydationsfähigkeit, so kann es geschehen, daß man es bei sehr feinen Pulvern nach Ende der Verarbeitung statt mit Metallpartikeln mit Oxydteilchen zu tun hat. Ferner ist zu berücksichtigen, daß das Fließvermögen der Teilchen ihrer Größe umgekehrt proportional ist. Natürlich haben sprödere Metalle bessere Fließeigenschaften als weiche, aber im großen ganzen gilt doch, daß die Pulver die besten Fließeigenschaften zeigen, die durch 100 Maschen pro Zoll Sieb gehen, aber von einem 200. aufgehalten werden. Die ein 200. Sieb passierenden Teilchen fließen nur noch schlecht, während es die durch ein 300. Sieb gehenden überhaupt nicht mehr tun. Ueberreiter.

Greenwood, H. W., **Metallpulver als Kunstharzfüllstoffe.** (Plastics [London] **5**, 215, 1941.)

In Fortsetzung der Artikelreihe wird auf die Möglichkeit eingegangen, Kunstharzen durch Metallpulverbeimischung eine verbesserte elektrische und Wärmeleitfähigkeit zu verleihen. Zur Verbesserung der Gleitfähigkeit von Kunstharzlagern ist es möglich, in die oberste Schicht eine Metallpulverschicht einzuarbeiten. So lassen sich auch Kunstharz-Metallgleitkontakte schaffen, bei denen das Kupferpulver die

elektrische Leitfähigkeit bewirkt, während das Kunstharz ein ruhiges Gleiten des Kollektors auf dem Läufer zur Folge hat. Ueberreiter.

Halls, E. E., **Verbesserung der Wetterfestigkeit von Celluloseazetat.** (Plastics [London] **5**, 218, 1941.)

Aus normalem Zelluloseazetat gefertigte Körper sind nicht absolut formbeständig, sie dehnen sich bei Feuchtigkeit aus und ziehen sich umgekehrt in trockner Luft infolge der Zellstruktur des Körpers wieder zusammen; sie „atmen". Um dies zu vermeiden, wird vorgeschlagen, sie mit einem Bakelitlack zu überziehen, der nach vollendeter Durchhärtung das Celluloseazetat vollkommen den atmosphärischen Einflüssen entzieht. Die Überlegenheit des Bakelitlackes über die zu diesen Zwecken gebräuchlichen Alkydlacke wird in einer Reihe von Diagrammen gezeigt, in denen die Längen-, Breiten- und Dickenabnahme in Abhängigkeit von der Zeit (0—60 Tage) bei 60° C dargestellt ist. Umgekehrt wird auch der Einfluß einer bis 30 Tage dauernden Lagerung in Wasser ermittelt. Ueberreiter.

Anonym, **Serienherstellung von Sperrholzhäusern.** (Modern Plastics **19**, 36, 1941.)

Es wird eine kontinuierliche Anlage zur Sperrholzherstellung beschrieben, aus denen vor allem Holzhäuser erstellt werden sollen. 1,20—1,50 m große Douglas-Fichtenplatten werden überlappend zusammengefügt, so daß eine unendlich lange Platte entsteht. Die in den Abbildungen gezeigte Anlage erzeugt in 8 Stunden rund 6000 qm Sperrholz. Bemerkenswert ist ferner, daß für 90 qm Sperrholz 15,8 kg Kunstharzleim verbraucht werden. Da die Platten zum besseren Aussehen mit Musselin beklebt werden, so werden hierfür abermals 13,5 kg benötigt. Ueberreiter.

Götze, K., und F. Hilgers-Krefeld, **Über die Bedeutung der Avivage für das spinntechnische Verhalten der Zellwolle.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **46**, 2, 1941.)

Ohne Nachbehandlung ist die Zellwolle für die Spinnmaschine zu hart und die Fasern eines Bündels liegen zu dicht zusammen. Avivage kann ihnen die gewünschte „Öffnung" bringen. Gut öffnende Mittel tragen die löslichmachende Gruppe am Ende einer langen Kette und besitzen ausgesprochenen Dipolcharakter. Sind zwei aktive Gruppen vorhanden, eine am Ende, die andere an der Seite der Kette, so ist die öffnende Wirkung gering. Daß die erste Gruppe substantiv auf die Zellulosefaser aufzieht, ist weniger maßgebend als die Adsorption in senkrecht gerichteter Form. Die gleich geladenen Außenschichten stoßen sich dann ab.

Anderseits verlangt der Spinner eine gewisse „Haftfestigkeit" der Fasern aneinander. Sie ist bei Seifenkörpern abhängig vom Verseifungsgrad, der Zusammensetzung des Wassers und dem p_H. Die Erhöhung der Haftfestigkeit bei Zusatz hygroskopischer Mittel durchläuft ein Maximum. Mit steigendem Öffnungsgrad nimmt im allgemeinen die Haftfestigkeit ab. [Nach der Definition des Öffnens war das zu erwarten.] R. E. Lg.

Hael, A., und J. Le Bras, **Der Einfluß der Knetung auf die Weichmachung des Kautschuks. I. Temperatur und Reibung.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 183, 1942.)

Die systematische Untersuchung des Einflusses der Temperatur und der Reibung auf die Plastifikation des Kautschuks ergab die völlige Wirkungslosigkeit der Reibung, während bei erhöhter Temperatur gleichzeitig der Energieverbrauch zur Erreichung eines gleichen Weichheitsgrades stark ansteigt. Die Untersuchungen ergaben, daß der vorteilhafteste Temperaturbereich unterhalb 40° C liegt. Die Werte, auf Grund deren diese Aussagen gemacht werden konnten, wurden durch Verfolgung der Vorgänge mit einem Williams-Plastometer gewonnen, wobei es sich herausstellte, daß die sonst zur Beurteilung der Plastizität herangezogenen Kriteria, wie Transparenz und Oberflächenbeschaffenheit unzuverlässig sind, ja teilweise entgegengesetzte Aussagen ergeben.

H-J. Orthmann.

Gibello, H., **Anwendung der Kolloidchemie in der Kunststoffindustrie.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 195, 1942.)

Es wird u. a. auf die Rolle der Staudingerschen Viskositätsbeziehung zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Zelluloseabkömmlingen hingewiesen, die sämtlich nur in Form kolloider Suspensionen in Lösung gehen und dann die praktische Ausführung mit Hilfe der verschiedenen handelsüblichen Viskosimeter erläutert. Daran anschließend werden die Eigenschaften und technischen Anwendungen der Zellulose und ihrer Derivate, wie Nitrozellulose, Celluloseazetat und weiterer Ester besprochen.

H-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Physis. Beiträge zur naturwissenschaftlichen Synthese. Herausgegeben von Prof. Dr. P. Jordan, Prof. Dr. A. Meyer-Abich und Prof. Dr. H. Petersen, München. **Heft 1.** 8°. 111 Seiten mit 7 Abbildungen. (Stuttgart 1942, Hippokrates-Verlag.) Preis kart. RM 5.25.

P. Jordan arbeitet unverdrossen an seinem Ziele, über die unhaltbar gewordene mechanistische Idee hinaus zu einem neuen „gesamtnaturwissenschaftlichen Ideal" zu gelangen, eine „Synthese von Physik und Biologie" zu gewinnen und dabei der „Autonomie der Biologie" ihr Recht zu sichern. Von der Quantenphysik ausgehend, stellt er die Grundlagen einer Quantenbiologie auf, die von der Tatsache ausgeht, daß ein einzelnes ultraviolettes Lichtquant oder ein einzelnes Giftmolekül einen Bazillus abtöten, während die übrigen Bazillen ungeschädigt bleiben können und daß dann durch Wiederholung des Vorgangs — genau wie bei der Ionisierung der Atome — eine Verstärkung eintritt. Mit dieser „Verstärkertheorie der Organismen" erklärt sich das organische Geschehen. Dies wird dann auf die Genetik (Chromosomenmutationen), die Virusforschung (zu S. 18: ob die Virusteilchen Einzelmoleküle sind, ist noch nicht so gewiß!), die Strahlenbiologie, die Krebsforschung und die Eiweißforschung angewandt. Die Autokatalyse der Virusteilchen gilt als die primitivste Grundform des Lebensgeschehens und Sprunghaftigkeit aller Vorgänge als wesentlicher Modus. Was das letztere betrifft, so wäre noch darauf aufmerksam zu machen, daß dies jetzt auch für die anorganische Natur gilt und daß es neuerdings auch für den Über-

gang aus dem fließenden in den kristallinen Aggregatzustand durch Kast u. a. festgestellt worden ist. — Hans Petersen vom anatomischen Standpunkt, A. Meyer-Abich und B. H. Danser in Groningen unterstützen diese ganzheitliche Betrachtungsweise durch tüchtige Arbeiten. „Ohne Integration auf größere Geschehensbereiche kommt man in der Biologie nicht weiter" (Petersen). „Die Ganzheit ist die Brücke, die von der Physik herüberführt zur Biologie und umgekehrt. Über diese Brücke muß alles marschieren, was mit Erfolg an der Synthese der Naturwissenschaften arbeiten und ein neues, Begeisterung zu weiterer Forschung weckendes Bild von der Natur aufbauen helfen will" (Meyer-Abich). — Das wertvolle Heft enthält noch gute Aufsätze über die Naturforschung in Übersee und in den Kolonien sowie interessante Selbstanzeigen neuerer Bücher, die in das Gebiet einschlagen. A. Neuberg (Dresden).

Grundriß der Kohlenhydrat-Chemie. Von Dr. Horst Elsner. (Pareys Bücherei für chemische Technologie, Band X.) 8°. 224 Seiten. (Berlin SW 11 1941, Paul Parey.) Preis brosch. RM 15.60, geb. RM 16.20.

Das Buch bringt anhand von ausführlichem Tatsachenmaterial, welches durch viele Formelbilder veranschaulicht wird, in umfassender Mannigfaltigkeit alles Wesentliche aus jeder einzelnen Kohlehydratgruppe, sowohl was die Herstellung, wie auch die Reaktionsweise der typischen Vertreter der Kohlehydrate betrifft, ohne sich im einzelnen mit Ausführungsbedingungen der chemischen Reaktionen oder auf die genaue Beschreibung physikalischer Eigenschaften der Reaktionsprodukte einzulassen. Durch die saubere Herausarbeitung alles Wichtigen und Weglassung von überflüssigen Details wird das Studium des Buches erleichtert. Es klärt besonders eingehend die Konstitution und Konfiguration der Mono- und Oligo-Saccharide auf, beschreibt das kolloidchemische Verhalten der Polysaccharide sowie das Wesen und die Bedeutung der Beziehungen zur physiologischen Chemie. Der Chemiker der Zucker-, Zellstoff-, Kunstseiden-, Stärke-, Brauerei- usw. Industrie entnimmt dem Werk, welches in konzentrierter Form Belegmaterial für alle wesentlichen Darlegungen anführt, Grundlagen-Belehrung. Der Forscher auf dem Gebiete der Biochemie und der landwirtschaftlichen Chemie gewinnt nicht weniger Nutzen aus dem Werke als der Chemiker der genannten Industriesparten.

Anlage und Aufbau dieses Buches, als richtiges Lehrbuch zum Einarbeiten in die Chemie der Kohlehydrate, erheischen ein wirkliches Studium des Buches. Zufolge seines recht vollständigen Registers kann es aber auch als Repertorium und zum Teil auch als Nachschlagewerk dienen. Die Angabe des wichtigsten und grundlegenden Original-Schrifttums in einer späteren Auflage wird empfohlen, trotzdem das Buch durch Aufzählung der verwendeten Lehr- und Handbücher, sowie zahlreicher Einzelschriften dem Studierenden Hinweise zum Aufsuchen der Spezialliteratur gibt. A. Chwala (Wien).

Über die Struktur des Proteinmoleküls. Eine chemische Untersuchung. Von N. Troensegaard. 8°. 102 Seiten. (Kopenhagen 1942, Einar Munksgaard.) Preis Kr. 10.—, geb. Kr. 13.—.

Nach einer Pause von elf Jahren wendet sich Troensegaard mit einem Buch an die Öffentlichkeit, um seine Ansichten über den Bau der Eiweiße vorzutragen. Vier Gründe veranlassen ihn, an der Polypeptidkettentheorie zu zweifeln: die Säurehydrolyse sei ein Destruktionsprozeß, der nicht dazu angetan ist, den Aufbau so labiler Moleküle wie die der Proteine zu erforschen; die Enzymspaltung lege nur einen kleinen Teil des Stickstoffs als Aminosäuren frei; der Durchschnitt der prozentualen elementaren Zusammensetzung der Hydrolysenprodukte weiche von dem der Eiweiße ab; es falle auf, daß der größte Teil der Aminosäuren aus Alanin besteht, in dem ein Wasserstoffatom durch verschiedene aliphatische, zyklische und heterozyklische Radikale substituiert ist, so daß die Annahme naheliege, daß der Alaninrest von gespaltenen Ringsystemen herrührt. Als Analysenmethode verwendet Troensegaard einstündiges Kochen mit 5proz. methylalkoholischer, wasserfreier Kaulilauge, Azetylierung mit Essigsäureanhydrid bei 132° C und Hydrierung des azetylierten Produktes mit Amylalkohol und Natrium bei 130—140° C. Fällungen und Auszüge ergeben dann Fraktionen, aus denen als bemerkenswerte Stoffe sekundäre und auch tertiäre Basen, besonders aber Piperidin, i-Amylamin, α-Methylpyrrolidin und trans-2,5-Dimethylpiperazin herausgearbeitet wurden.

Einleitend sagt Troensegaard äußerst summarisch etwas darüber, was er den heutigen Stand der Eiweißchemie nennt. Zeitgenössische Eiweißforscher werden kaum genannt. Es folgt die Darlegung seiner Ansichten über das Vorhandensein von Diketopiperazin-, Pyrrolidon- und Piperidonringen im Proteinmolekül und ein Bericht über seine umfangreichen Versuche. Unvermittelt steht in seiner Mitte ein Abschnitt über Eiweiß und Alkaloide, in dem Troensegaard wenig durchsichtig gegen Schöpf anzugehen versucht (nicht Schöff, wie Troensegaard schreibt oder stehen läßt).

Da weder die Sprache noch die Gedankenbildung oder -wiedergabe ganz ausgefeilt erscheinen, hat Troensegaard das Einarbeiten in seine Welt nicht gerade leicht gemacht. Dennoch ist es angenehm, den Versuch zu ihrer geschlossenen Darstellung in Händen zu haben.

Haeussler (Hannover).

Chemische Laboratoriumstechnik. Ein Hilfsbuch für Laboranten, Chemiewerker und Fachschüler. Von Dr. Walter Wittenberger. 8°. IX, 261 Seiten, mit 290 Abbildungen. (Wien 1942, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 5.70.

Nach der Einstellung einer von der Chemieschule kommenden Laborantin verstreichen oft Monate, bis sich die neue Hilfskraft alle in einem neuzeitlichen Laboratorium anzuwendenden Fertigkeiten und Kunstgriffe angeeignet hat. Dauernde Anleitung und die Sammlung eigener Erfahrungen sind nötig, um sie zu einer brauchbaren Mitarbeiterin zu machen. Diese Einarbeitungszeit vermag das vorliegende Buch zweifellos wesentlich abzukürzen. In der Chemieschule oder in der Lehre reicht die Zeit gar nicht aus, um den jungen Chemiewerker alle für seinen späteren Beruf notwendigen Fertigkeiten, wie sie in der „Chemischen Laboratoriumstechnik" zusammengestellt sind, zu übermitteln.

Nachdem zu Anfang auf 10 Seiten auf die Unfallgefahren hingewiesen und die Einrichtung des chemischen Laboratoriums auf 9 Seiten besprochen wurde, behandelt der Verfasser auf 25 Seiten die Hilfsmittel beim Aufbau von Apparaturen und anschließend auf 2 Seiten die Aggregatzustände der Stoffe. Dann folgen auf 200 Seiten die vielen Tätigkeiten, zu denen

der Laborant herangezogen werden kann, wie Zerkleinern, Mischen, Sieben, Wägen, Abmessen von Flüssigkeiten, Lösen, Filtern, Hilfsoperationen bei analytischen Arbeiten, Trocknen, Erhitzen, Kühlen, Temperaturmessung, Messung besonderer Temperaturpunkte, Eindampfen, Destillieren, Sublimieren, Extrahieren, Kristallisieren, Arbeiten mit Gasen, Arbeiten unter Luftabschluß, Druckmessung, Reaktionen unter erhöhtem Druck, Probenahme, Dichtebestimmung, Viskositätsmessung, Eichung von Meßgefäßen, Heizwertbestimmung, Arbeiten mit elektrischem Strom. Zum Schluß erläutert der Verfasser auf 4 Seiten die wichtigsten im chemischen Laboratorium vorhandenen optischen Instrumente.

Alle Anleitungen sind gut verständlich geschrieben; wo erforderlich, geht eine kurze Erläuterung der Grundlagen voraus. Die Gründlichkeit läßt nichts zu wünschen übrig. Der Referent möchte sich lediglich aus seiner eigenen Erfahrung einige Verbesserungsvorschläge erlauben: Beim Reinigen größerer Glasrohre mit Äther einen Hinweis auf die Explosionsgefahr; beim Einschmelzen von Platin Hinweis auf Einschmelzglas; Verwendung eines Trockenrohrs beim Glasblasen an einer Vakuumapparatur; Erwähnung des Apiezonkittes und -fettes; Entfernung von Kitt an Schliffen durch Erwärmen und Abreiben mit Papier, dann erst Anwenden eines Lösungsmittels; ausführlichere Behandlung der Quecksilberreinigung, da dies eine wichtige Laborantentätigkeit ist. Diese wenigen Spezialwünsche zeigen am besten, daß der Verfasser bereits sehr viel gebracht hat. Den Referenten freute z. B., daß bei der „Lockerung festsitzender Glasstopfen" auch die Warnung „Stopfenrand nicht auf die Tischkante aufklopfen!" nicht vergessen wurde.

Insgesamt möchte der Referent sein Urteil über das Buch dahin zusammenfassen, daß es in ausgezeichneter Weise eine wesentliche Lücke ausfüllt und in einem Laboratorium, in dem Laboranten beschäftigt werden, nicht fehlen sollte. Auch dem Studenten könnte es manche praktische Fertigkeit vermitteln und dem Assistenten dadurch Arbeit ersparen.

Suhrmann (Breslau).

Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. Von Prof. Dr. Erich Müller. 6., verbesserte und vermehrte Auflage. 8°. XIX, 294 Seiten, mit 96 Figuren. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 16.—.

Der bekannte und vielfach bewährte Führer durch das Gebiet der potentiometrischen Maßanalyse ist in 6. Auflage erschienen. Nach neunjähriger Pause ist eine neue Zusammenstellung der inzwischen stark angewachsenen Literatur von so fachkundiger Seite eine Tat, die allerseits dankbar begrüßt werden wird. Das Buch ist in seinem Hauptteil eine fast vollständige Zusammenstellung der anorganischen Reaktionen, die auf ihre Verwendung zur potentiometrischen Titration untersucht worden sind; die Reaktionen zur Bestimmung organischer Stoffe sind, mit Ausnahme einiger besonders einfacher, nicht behandelt.

Der Stoff ist in 3 Abschnitte aufgeteilt:

I. Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen.
II. Oxydo- und Reduktionsreaktionen.
III. Reaktionen zwischen Säuren und Basen.

Die feinere Unterteilung erfolgte wieder nach dem bewährten System des Verfassers, das schon in der 5. Auflage Verwendung fand. Um die Behandlung einer ganz bestimmten Reaktion in dem Buch rasch auffinden zu können, sind sämtliche Reaktionen in einigen sehr praktischen Suchtabellen (an Stelle der Netztafeln der 5. Auflage) zusammengestellt, mit deren Hilfe man in wenigen Minuten feststellen kann, was über die betreffende Reaktion in dem Buch gesagt wird.

Vor dieser systematischen Zusammenstellung bringt ein theoretischer Teil und ein Abschnitt über die Methoden der praktischen Ausführung eine gediegene Einführung in alle für ein tieferes Verständnis der elektrometrischen Maßanalyse notwendigen Begriffe und Gesetze der Elektrochemie und eine ausführliche Darstellung der methodischen Möglichkeiten.

Der Verfasser hat in diesen Abschnitten seine aus seinem Praktikumsbuch und aus den früheren Auflagen bekannte große Klarheit, beinahe möchte man sagen Umständlichkeit der Darstellung, die für den Anfänger so wertvoll ist, glücklicherweise auch in der neuen Auflage beibehalten. Die bis ins Einzelne gehenden Anweisungen der praktischen Durchführung werden es auch dem ferner Stehenden ermöglichen, sich ohne weitere Hilfe eine Apparatur aufzubauen, und sich die nötigen Handgriffe anzueignen.

G. Schmid (Stuttgart).

Kurze Anleitung zur Maßanalyse. Mit besonderer Berücksichtigung der Vorschriften des DAB. 6 und des ERG.-B. 6. Begründet von Prof. Dr. Ludwig Medicus. 12. verbesserte Auflage bearbeitet von Doz. Dr. habil. Walter Poethke. Mit einem Geleitwort von Prof. W. Böttger. (Einleitung in die chemische Analyse. Von Dr. Ludwig Medicus, 2. Heft.) 8°. VIII, 222 Seiten mit 7 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 6.—.

Beim Vergleich der vorliegenden Neubearbeitung der „Maßanalyse" unter den bekannten Medicus-Bänden mit der letzten Auflage von 1922, die sich nicht wesentlich von der von 1911 unterschied, findet man wohl den ungefähren äußeren Umfang und die traditionelle starke Berücksichtigung pharmazeutisch-wichtiger Titrierverfahren nach dem Deutschen Arzneibuch und dem Ergänzungsbuch zum DAB. beibehalten; im wesentlichen ist aber ein neues kleines Werk entstanden, das sowohl in der Auswahl zeitgemäßer praktischer Methoden, wie in einer zwar knappen, aber sinngerechten Behandlung physikochemischer Grundlagen der Maßanalyse allen Ansprüchen gerecht wird, die man heute an eine praktische Laboratoriumsanleitung kleineren Umfangs stellen muß. Die Erneuerung des einstmals verdienstlichen Medicusheftes ist um so mehr zu begrüßen, als heute auf dem Büchermarkt keine große Auswahl an maßanalytischer Literatur besteht (während Einleitungen in das anorganisch-chemische Praktikum und in die qualitative Analyse fast überreichlich vorhanden sind!), und als führende größere Werke über Theorie und Praxis der Maßanalyse teils vergriffen, teils nur unvollständig neubearbeitet sind.

Auf Einzelheiten des Buches, hinsichtlich deren man abweichender Meinung vom Verf. sein kann (nur als Beispiel die Formeln S. 13), soll hier nicht eingegangen werden. Durch die reichliche Betonung der pharmazeutischen Untersuchungen treten die anorganischen Aufgaben etwas zurück — da ließe sich manches künftig ohne Vergrößerung des Buchumfanges, allein durch engeren Drucksatz erweitern. So könnten etwa die Permanganatmethoden in alkalischem Medium, titanometrische Titrationen, Chloraminver-

fahren u. a. aufgenommen werden, zumal andere Methoden jüngeren Datums (Cerimetrie, Redox- und Adsorptionsindikatoren) schon hinreichend behandelt worden sind. Mit Recht sind die im Anhang der 11. Auflage enthaltenen technischen u. a. Spezialanalysen (Luft-, Wasser- und Harnanalyse) fortgelassen worden, über die andernorts leicht nachgelesen werden kann.

Im ganzen hat das analytische Schrifttum mit vorliegendem Band einen recht beachtenswerten Zuwachs erfahren, so daß man dem Patenwunsch W. Böttgers nur beipflichten kann, daß „diese Arbeit seitens des Lesers die ihr gebührende Würdigung finden möchte". H. Menzel (Dresden).

Fortschritte der landwirtschaftlich-chemischen Forschung 1941. (Ergebnisse der Humusforschung.) Vorträge und Berichte der Humus-Arbeitstagung in Wien vom 3.—5. April 1941. (Der Forschungsdienst, Neue Folge der „Deutschen Landwirtschaftlichen Rundschau", Sonderheft 17.) 146 Seiten, mit einigen Abbildungen. (Neudamm 1941, Verlag J. Neumann.) Preis brosch. RM 12.—.

Die Deutsche landwirtschaftliche Humusforschung sieht ihre Aufgaben fast ausschließlich auf praktischem Gebiet: Wertmäßige Charakterisierung der Humusformen im Boden, Anreicherung stabiler Humusstoffe, bessere Stallmistausnutzung usw. Stoffgruppenanalyse und kolorimetrische Meßmethoden sind wichtigste Bestimmungsverfahren. Konstitutionsforschung wird so gut wie gar nicht getrieben. Für den Kolloidchemiker sind Aufsätze von Springer und Schachtschabel über Humuskolorimetrie interessant. W. Laatsch (Halle a. S.).

Landwirtschaftliche Lehrbuch-Reihe. Herausgegeben von Prof. Dr. Marquis-Cottbus. 1. Teil: Der Boden. Von Prof. Dr. O. Tornau. 6., neubearbeitete Auflage. 8°. 278 Seiten, mit 119 Abb. (Berlin 1941, Reichsnährstand-Verlags-Ges. m. b. H.) Preis geb. RM 3.—.

Das Buch ist ein Lehrbuch für Landwirtschaftsschulen und vermittelt der Landjugend in leichtfaßlicher Form die wichtigsten Eigenschaften der deutschen landwirtschaftlich genutzten Böden. Bodenbearbeitung und Düngung nehmen einen breiten Raum ein. Auf eine Behandlung kolloidchemischer Zusammenhänge wurde verzichtet.

W. Laatsch (Halle a. S.).

Kunstkautschuk. Von Arthur Springer. 8°. 139 Seiten, mit 55 Abbildungen. (München—Berlin 1942, I. F. Lehmanns Verlag.) Preis kart. RM 4.—.

Wie der Verfasser im Vorwort bemerkt, will er mit der vorliegenden Schrift allen an dem Kautschukproblem Interessierten einen allgemeinen Überblick über Herstellung und Verarbeitung sowie Eigenschaften von Natur- und Kunstkautschuk geben. Daher wird besonders bei der Schilderung der als Kunstkautschuk verwendeten Polymerisate und Mischpolymerisate auf eine Beschreibung von Einzelheiten leider verzichtet. Nur die wesentlichen Tatsachen werden hervorgehoben. Diese werden allerdings in einer äußerst klaren und flüssigen Darstellung gebracht, so daß man eine gute Vorstellung von dem derzeitigen Stand des Natur- und Kunstkautschukgebietes erhält.

Die Schrift wird mit einem kurzen, die wesentlichen Etappen der Entwicklung klar herausarbeitenden geschichtlichen Überblick eröffnet. Daran schließt sich ein Kapitel über den heutigen Stand der Kautschuktechnologie an. Von besonderem Interesse für den Chemiker sind indessen die beiden folgenden Abschnitte, in denen die wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen der Kautschuksynthese sowie die einzelnen Kunstkautschukarten besprochen werden. Der Verfasser gibt mit diesen Ausführungen eine wohl auch dem Fernerstehenden verständliche und übersichtliche Schilderung der Chemie des Naturkautschuks und der in ihren Hauptmerkmalen dem Naturkautschuk ähnlichen synthetischen Werkstoffe. Beim aufmerksamen Lesen dieser Abschnitte gewinnt man den Eindruck, daß der Verfasser ein guter Kenner der behandelten Materie ist und — vom Standpunkt des Chemikers aus gesehen — wäre es wünschenswert gewesen, wenn er diesen Kapiteln etwas mehr Raum gegeben hätte, um vielleicht zuweilen etwas mehr auf Einzelheiten einzugehen. Diese Bemerkungen sollen indessen weniger eine Kritik als vielmehr eine Anregung bedeuten. Der folgende Teil des Buches bringt Ausführungen über die Anwendung der verschiedenen Kunstkautschuke, also mehr technische Dinge. Ein Abschnitt „Kunstkautschuk als wirtschaftliches Problem" beschließt das Buch, dem man wegen seiner klaren Darstellung und stets das Wesentliche hervorhebenden Schilderung eine weite Verbreitung wünschen kann.

W. Scheele (Celle).

Zement. Von Dipl.-Ing. F. Wecke. 2. völlig neubearbeitete Auflage. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 25.) 8°. XII, 214 Seiten mit 93 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 12.—.

Die Neubearbeitung des Bandes „Zement" aus der bekannten Reihe „Technische Fortschrittsberichte" ist gegenüber der ersten Auflage entsprechend den großen Fortschritten der Zementindustrie und der Zementwissenschaft in jeder Hinsicht außerordentlich erweitert und bereichert worden, wennschon die bisherige Anlage des Buches beibehalten werden konnte.

An äußeren Veränderungen sind außer dem Anwachsen des Textes auf einen nahezu verdoppelten Umfang die Zusammenfassung der stark angeschwollenen Literaturnachweise einschl. Patentangaben am Schluß des Bandes, die Beifügung eines Formelregisters und als neuer Anhang eine Zusammenstellung der deutschen Normen für Portland-, Eisenportland- und Hochofenzement, umfassend Kennzeichnung usw., Prüfverfahren, Prüfgeräte und Richtlinien für die Überwachung von Zementwerken zu verzeichnen.

Das Hauptgewicht des von einem namhaften Industriellen in erster Linie für die Praxis geschriebenen Buches liegt auf der Herstellungstechnik der Zemente, ihren Eigenschaften und Prüfmethoden, wobei wieder der Portlandzement seiner Bedeutung gemäß überwiegend, die sonstigen Zementarten nur zusätzlich behandelt werden. Daneben ist die wissenschaftliche Seite des Zementgebietes nicht außer acht geblieben, so die Konstitution der Klinker, die Vorgänge beim Abbinden usw.; allerdings beschränkt sich hier der Verf. auf ein kurzes übersichtliches Referieren der einschlägigen Originalarbeiten, ohne deren Befunde zu einem kritisch-zusammenfassenden Bild zu verarbeiten, was aber im Rahmen dieses Technischen Fortschrittsberichtes nicht als Vorwurf gelten soll. Die die technologischen Fragen behandelnden Kapitel stehen im Vordergrund; sie sind durch stark erweitertes wertvolles Bildermaterial erläutert. Die Ausstattung des Bandes ist über alle berechtigten Zeitansprüche hinaus vorzüglich. H. Menzel (Dresden).

Patent-Teil.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig.

Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten und Kontaktträgern.

Von Dr.-Ing. Franz Kainer (Krczil).

Behördlich aut. und patentamtl. beeideter Zivilingenieur für technische Chemie.

Großoberflächige Stoffe besitzen nicht nur die unter dem Sammelbegriff „Adsorption" zusammengefaßte Eigenschaft, ihrer Umgebung Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe zu entziehen und an ihrer Oberfläche festzuhalten, sondern infolge ihrer großen Oberflächenausbildung auch die Eignung, chemisch träge verlaufende Reaktionen, sei es direkt oder indirekt, in ihrem Reaktionsverlauf katalytisch zu beschleunigen.

Die erste in Buchform erschienene zusammenfassende Übersicht über die Eignung aktiver Stoffe als Kontakte oder Kontaktträger hat der Verfasser vor etwa vier Jahren veröffentlicht[1]). Seit dieser Zeit wurden weitere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Katalysatoren oder Katalysatoren entwickelt, wie die nachstehende Übersicht zeigen soll.

I. Allgemeine Verfahren zur Herstellung oberflächenaktiver Kontakte.

A. Kohlenstoffhaltige Kontakte.

Von kohlenstoffhaltigen Stoffen besitzt die bei der Verkohlung von Holz erhaltene Holzkohle eine beträchtliche katalytische Aktivität.

Durch eine bestimmte Nachbehandlung kann man die katalytische Aktivität dieser Holzkohle noch beträchtlich steigern.

So läßt sich nach J. B. Gardner[2]) die Wirkung der Holzkohle als Kontaktmittel erhöhen, wenn man die von der Holzkohle adsorbierten Gase aus dem Adsorbens entfernt. Zu diesem Zweck wird die Holzkohle zunächst längere Zeit in einer inerten Atmosphäre auf 250 bis 270° und sodann unter vermindertem Druck eine Zeitlang auf 100 bis 125° erhitzt.

Um eine für katalytische Zwecke geeignete Holzkohle von den darin enthaltenen 13 bis 28 Proz. flüchtigen Anteilen zu befreien, entgasen H. E. Klein und W. S. Vay[3]) die Holzkohle durch Erhitzen auf 800 bis 1000° unter Luftabschluß. Das hierbei entweichende Gas wird in an die Entgasungskammer angrenzenden Heizkammern verbrannt, wodurch die für die Entgasung benötigte Wärme geliefert wird.

Eine Kohle mit starker katalytischer Wirksamkeit wird auch erhalten, wenn man getrocknetes, gegebenenfalls vor dem Trocknen mit Eisenchlorid koaguliertes Blut mit Alkalikarbonat mischt und dann durch Erhitzen in nichtoxydierender Atmosphäre aktiviert[4]).

Durch eine besondere Nachbehandlung kann man auch die katalytische Wirksamkeit von aktiver Kohle erhöhen. Nach Angaben von A. A. Eveno[5]) wird aktive Kohle oder eine aus kalzinierten, lignin-haltigen, verbrennbaren, porösen Stoffen oder Aktivierung mit Phosphorsäure im geschlossenen Gefäß erhaltene Kohle mehrmals langsam kalziniert und dazwischen jedesmal evakuiert. Die Kohle bläht sich dabei auf und kann dann mit einem katalytisch wirkenden Metall beladen werden.

B. Kieselgur-Kontakte.

Einen zur Spaltung, Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen oder deren Derivate, zur spaltenden, aromatisierenden oder raffinierenden Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen usw. geeigneten Kontakt oder Kontaktträger erhält man nach M. Pier, W. Simon und P. Jacob[6]), wenn man Kieselgur bei Temperaturen unterhalb von 500° mit Fluor oder Fluorwasserstoff, gegebenenfalls nach vorheriger Einwirkung von Mineralsäuren, bis zur Ätzung der Kieselgur behandelt.

C. Anorganische Gel-Kontakte.

Neben kohlenstoffhaltigen großoberflächigen Stoffen werden auch anorganische Gele als Katalysatoren oder Katalysatorträger verwendet.

Von E. S. Ridler[6]) ist z. B. als Katalysatorträger ein anorganisches Gel mit makroskopischen und mikroskopischen Poren vorgeschlagen worden.

Dieses Gel wird in bekannter Weise mit katalytisch wirksamen Stoffen imprägniert.

Bei der Herstellung von anorganischen Gelen, die für katalytische Zwecke Verwendung finden, muß die Entwässerung der Gallerten unter schonenden Bedingungen erfolgen, damit die katalytischen Eigenschaften nicht geschädigt werden.

Eine solche schonende Entwässerung läßt sich erzielen, wenn man die Gallerten durch Gefrieren und nachfolgendes Auftauen in Wasser und ein wasserarmes Hydrat zerlegt[8]). Das Hydrat wird dann durch Erwärmen vollständig getrocknet.

Die so erhaltenen Katalysatoren eignen sich vor allem für die Zyklisierung oder die Dehydrierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Eine schonende Entwässerung von Gallerten anorganischer Hydroxyde läßt sich auch erreichen, wenn man zu den Gallerten eine organische Flüssigkeit, z. B. Toluol, hinzufügt, die sich mit Wasser nicht oder praktisch nicht mischt und die organische Flüssigkeit mit dem Wasser abdestilliert[9]). Wenn kein Wasser mehr abdestilliert, wird das entwässerte Gel von der organischen Flüssigkeit getrennt und anschließend, z. B. in Wasserstoff, auf 350°, erhitzt.

---

[1]) F. Krczil, Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse (Leipzig 1938).

[2]) USAP. 1262770, Metals Research Co.

[3]) USAP. 224823, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[4]) Belg. P. 441340, Carbonisation et charbons actifs, S. A.

[5]) Franz. P. 864612, A. A. Eveno.

[6]) DRP. 659925, I. G. Farbenindustrie A. G.

[7]) Canad. P. 364582, Canadian Industries Ltd.

[8]) Holl. P. 51670, N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.

[9]) Holl. P. 51675, N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.

Nach G. R. Bond jr.[10]) lassen sich Hydrogele in eine harte, poröse Form überführen, wenn man einen Teil der Hydrogele, z. B. 75 Proz., trocknet, dann mit dem Rest des Hydrogels mischt, so daß eine noch formbare Masse entsteht, die ohne Schrumpfung getrocknet werden kann.

In ähnlicher Weise stellt auch die Firma Standard Oil Development Co.[11]) Katalysatoren her. Als Bindemittel für den trockenen Katalysator, besonders für ein Gel, wird ein katalytisch wirkender feuchter Stoff zugesetzt. Vorzugsweise wird dem Gel eine Gallerte zugemischt, die beim Eintrocknen das Gel liefert.

1. Kieselsäuregel-Kontakte.

Die nach den gewöhnlichen Verfahren aus Natriumsilikatlösungen hergestellten Kieselsäuregele sind infolge der in den Gelen zurückgehaltenen Alkalimengen nicht besonders temperaturbeständig. Diese Temperaturunbeständigkeit wirkt sich bei der Verwendung von Kieselsäuregelen für Reaktionen, bei denen Kohlenwasserstoffe als Ausgangs- oder Endprodukte auftreten, ungünstig aus. Bei diesen Prozessen müssen die Kieselsäuregele wiederholten Reaktivierungen bei hohen Temperaturen ausgesetzt werden. In Gegenwart von Alkalisalzresten wird bei diesen hohen Temperaturen die Feinstruktur der Gele allmählich zerstört, so daß eine stetige Verschlechterung der Katalysatoren von Regeneration zu Regeneration erfolgt.

Nach F. Stöwener und W. Ziese[12]) kann man Kieselsäuregele oder solche enthaltende Katalysatoren, die diesen störenden Alkaligehalt nicht aufweisen, erhalten, wenn man Siliziumhalogenide, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren Metallen oder Metallverbindungen, vorzugsweise den Chloriden des Eisens, Chroms, Titans, Thoriums, Zinns, Zirkons, aber auch des Kupfers, Zinks, Kadmiums, Magnesiums, Nickels, Kobalts und Mangans, in Gegenwart von Wasser mit Alkylenoxyden umsetzt, das Reaktionsgemisch zwecks weitgehender Entfernung und Wiedergewinnung der organischen Verbindungen extrahiert oder vorzugsweise destilliert und es anschließend bzw. dabei so lange und bei so hohen Temperaturen trocknet, daß das Trockenprodukt eine feste, poröse wasserunlösliche Masse darstellt.

Durch Waschen der Gallerte vor oder nach dem Trocknen oder durch oxydierende Behandlung lassen sich überdies die organischen Stoffe aus dem Gel entfernen.

Glasige Gele von größerer Härte erhält man bei diesem Verfahren, wenn man die Umsetzung der Siliziumhalogenide mit Alkylenoxyd so leitet, daß das Reaktionsprodukt ein schwach saures Sol von p_H 1,5 bis 2,4 darstellt. Arbeitet man mit hohem Säuregehalt, so erhält man ein pulveriges oder feinkörniges Gel, das gegebenenfalls in bekannter Weise homogenisiert und geformt werden kann.

Die nach dem vorbeschriebenen Verfahren erhaltenen Kontakte eignen sich zum Spalten, Druckhydrieren, Dehydrieren, Aromatisieren, Alkylieren, Isomerisieren und Polymerisieren sowie zur Reversion von Kohlenwasserstoffen.

[10]) USAP. 2146718, Houdry Process Corp.
[11]) Franz. P. 862058, Standard Oil Development Co.
[12]) DRP. 717651, I. G. Farbenindustrie A. G.

Harte, poröse Formkörper aus Kieselgel können auch nach dem von G. R. Bond jr.[13]) ausgearbeiteten und bereits erwähnten Verfahren hergestellt werden.

Katalytisch wirkende, geformte Kieselsäuregele kann man nach F. Stöwener[14]) auch erhalten, wenn man als Bindemittel organische, filmbildende Stoffe, wie z. B. Harnstoff-, Phenol-Formaldehyd-Harze, Olefinharze, Polyvinylharze usw., insbesondere ihre Lösungen, im Unterschuß oder zumindestens unterhalb 75 Proz., bezogen auf die bei 100° getrocknete Masse, verwendet.

Diese organischen Filmbildner können dem Kieselsäuresol, der Kieselsäuregallerte oder dem halbtrockenen Kieselsäuregel zugesetzt werden.

Am vorteilhaftesten arbeitet man mit Lösungen der organischen Stoffe, die mit einer Lösung der einen Gelbildungskomponente, z. B. Wasserglaslösung, gründlich vermischt wird. Diese Lösung wird, gegebenenfalls durch Zusatz von Säure, auf eine solche Wasserstoffionenkonzentration eingestellt, daß eine Kondensation des organischen Filmbildners zu einem festen Stoff und dabei gleichzeitig das Gel ausgefällt wird.

Man kann auch vorgebildete Hydrosole oder Gallerten mit den Filmbildnern bzw. deren Lösungen vermischen und das Material z. B. mittels Strangpressen formen und dann trocknen.

Ein besonders hartes und poröses Kieselgel wird z. B. erhalten, wenn man eine durch saure Kondensation erhaltene Harnstoff-Harz-Lösung mit einem durch gründliches Vermischen von verdünnter Wasserglaslösung und Säure bei p_H 3 bis 4 hergestellten, noch salzhaltigen Kieselsol zu einer klaren kolloiden Lösung vermischt, diese dann zur Gallerte erstarren läßt, die Masse sodann in Stücke bricht und diese durch Trocknen in harte Gelkörner überführt. Durch Erhitzen wird dann die organische Substanz verbrannt und aus dem Kieselgel entfernt.

Bei der Herstellung von Kieselsäuregelen tritt häufig ein Rückgang der katalytischen Aktivität bei der Verformung der pulverförmigen Gele infolge der Verstopfung der Poren durch das Bindemittel ein.

Nach H. Glemser[15]) läßt sich ein solcher Rückgang der katalytischen Aktivität dadurch vermeiden, daß man das Kieselsäuregel vor der Verformung mit Stoffen absättigt, die sich, wie Wasser oder Wasserdampf, gegenüber den Bindemitteln abstoßend verhalten und aus dem Gel wieder entfernt werden können.

2. Tonerdegel-Kontakte.

Harte poröse Tonerdegele, die eine große katalytische Aktivität besitzen, werden nach F. Stöwener[16]) dadurch erhalten, daß man die nach bekannten Verfahren hergestellte Tonerdegallerte einer mechanischen Behandlung, z. B. einem Mahl-, Walz-, Schlag- oder Knetprozeß, unterwirft.

Zur Herstellung von aktiver Tonerde verfährt man nach diesem Verfahren in folgender Weise:

Man fällt Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumnitrat mit Ammoniak. Die erhaltene Tonerdegallerte

[13]) USAP. 2146718, Houdry Process Corp.
[14]) DRP. 710127, Franz. P. 846758, I. G. Farbenindustrie A. G.
[15]) DRP. 694544, H. Glemser.
[16]) DRP. 664817, I. G. Farbenindustrie A. G.

wird hierauf weitgehend, aber nicht gänzlich von den bei der Umsetzung entstehenden Salzen, z. B. durch Waschen, befreit, so daß eine dünne Paste entsteht. Diese wird in Bleche gebracht und darin langsam bei 100 bis 120° getrocknet, wobei harte plattenförmige Stücke entstehen, die durch Brechen und Sieben auf geeignete Korngröße gebracht werden. Die harten, aber meist nicht wasserbeständigen Körner werden hierauf 3 bis 4 Stunden auf 400 bis 500° erhitzt, wobei sie wasserfest werden und hierauf evtl. erneut gewaschen und getrocknet. Der beim Brechen erhältliche feinkörnige Abfall wird, gegebenenfalls nach einem Mahlprozeß entweder der Paste eines folgenden Ansatzes beigemischt oder für sich, zweckmäßig unter Zumischen von etwas Flüssigkeit oder Bindemittel, durch Pressen verarbeitet. Der Masse können vor oder während des Mahlens, gegebenenfalls unter Erwärmen, Peptisationsmittel, z. B. kleine Mengen von Salzen, Alkalien oder Säuren, z. B. etwas Salpetersäure oder Essigsäure, zugesetzt werden, so daß Tonerdesol in geringer Menge entsteht, das die Masse verkittet.

Katalytisch wirksame Tonerdegele können nach F. Stöwener[17]) nach dem bereits erwähnten Verfahren auch erhalten werden, wenn man die Fällung von Tonerdesolen in Gegenwart der beschriebenen organischen Filmbildner vornimmt, oder Tonerdesole bzw. Tonerdegallerte mit diesen vermischt.

Während der Herstellung des Gels können der Mischung Metallsalze zugesetzt werden, die durch Hydrolyse, thermische Zersetzung oder chemische Umsetzung Oxyde zu bilden vermögen.

Zwecks Herstellung eines Tonerdegel-Kontaktes kann man z. B. so verfahren, daß man Harnstoff-Formaldehyd-Harz mit geeigneten Mengen Aluminiumhydroxydsolen, zweckmäßig bei p_H 4 bis 4,5 vermischt. Aus der Mischung wird nach dem Erstarren durch Waschen mit Ammoniaklösung und anschließendem Trocknen bei 150° das Tonerdegel erhalten. Dann wird die organische Substanz aus dem Tonerdegel durch Erhitzen entfernt.

D. Bleicherde-Kontakte.

Zwecks Herstellung von formbeständigen Katalysatoren aus pulverförmigen kieselsäurehaltigen Stoffen, wie z. B. Bleicherde, setzt die Gewerkschaft Mathias Stinnes[18]) diesen Stoffen als Bindemittel ein mit Wasser zu einer harten Masse abbindendes Silikat zu, teigt mit Wasser oder noch besser mit verdünnter Fluorwasserstofflösung an, verformt ohne Druckanwendung und trocknet. Durch Trocknen bei Temperaturen zwischen 200 und 700° werden die Formkörper wasserbeständig.

Beispielsweise wird aktivierte Bleicherde, die selbst kein ausreichendes Bindevermögen mehr besitzt, unter Zusatz einer gleichen Menge von unaufgeschlossener Roherde verformt.

Die katalytische Wirksamkeit wird durch diesen Zusatz nicht vermindert.

In ähnlicher Weise kann man nach G. R. Bond jr.[19]) Magnesium-Aluminiumsilikate in eine harte, poröse, für katalytische Zwecke geeignete Form überführen.

Einen silikathaltigen geformten Träger für Katalysatoren kann man nach Je. W. Alexejewski und W. W. Petrow[20]) auch erhalten, wenn man eine Mischung von Diatomit, Kaolin, Lehm und Holzkohle formt, bei 20, 60 und darnach bei 120° trocknet und stufenweise bei 400, 600 und schließlich bei 950° im Luftstrom erhitzt.

Die beste Porosität wird bei 30 Gew.-Proz. Kohle erhalten. Man verwendet zweckmäßig ein durch ein Sieb von 14400 und mehr Maschen gesiebtes Kohlepulver.

Um Bleicherde für die Dehydrierung, Polymerisation, Isomerisierung, Alkylierung oder besonders für die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen zu aktivieren, wird sie nach einem Verfahren der Standard Oil Development Co.[21]) mit etwa 8proz. Schwefelsäure solange behandelt, bis eine außerordentlich hohe Aktivität erzielt wird. Der Katalysator ist dann aber bei der Regenerierung gegen Wasserdampf sehr empfindlich und verliert durch ihn seine Aktivität. Man muß daher die Regenerierung in einer völlig wasserdampffreien Atmosphäre durchführen und die Luft vorher durch inerte Gase verdrängen.

E. Zweistoff-Kontakte.

1. Kohle-Gel-Kontakte.

Einen aus Kohle und einem gelartigen Adsorbens, wie z. B. Kieselsäuregel oder Tonerdegel, bestehenden Katalysator oder Katalysatorträger kann man nach dem Verfahren von F. Stöwener[22]) erhalten, wenn man die während der Herstellung der Gele zugesetzten organischen Filmbildner aus den gebildeten Gelen nicht vollständig verbrennt, sondern nur zur Verkohlung und Abscheidung von Kohle erhitzt.

2. Kieselsäurehaltige Mischkontakte.

Als Katalysatorträger geeignete poröse Stoffe, wie Kieselgur, Bleicherde usw., werden nach J. G. Coustolle und P. M. Marc Brosson[23]) mit Wasserglas zu einer Paste angeteigt. Die Paste wird mit einem Alkohol, Aldehyd oder einem Keton mit niedrigem Kochpunkt behandelt, wodurch die Kieselsäure des Wasserglases in Gelform abgeschieden wird. Die Masse wird dann getrocknet und anschließend höher erhitzt.

Einen Katalysator, der besonders zur Synthese und zum Polymerisieren von Kohlenwasserstoffen dient, kann man nach B. Malishev[24]) erhalten, wenn man phosphathaltige Mineralien, Thomasschlacke, Phosphatschlacke od. dgl. mit adsorbierenden kieselsäurehaltigen Stoffen, z. B. Kieselgur, mischt, die Mischung mit rauchender Schwefelsäure befeuchtet, formt und kalziniert, bis alle Säuredämpfe ausgetrieben sind.

3. Kieselsäuregel-Tonerdegel-Kontakte.

Nimmt man die Herstellung von Kieselsäuregel nach dem von F. Stöwener und W. Ziese[25]) ange-

[17]) DRP. 710127, Franz. P. 846758, I. G. Farbenindustrie A. G.

[18]) Ital. P. 381818, Gewerkschaft Mathias Stinnes.

[19]) USAP. 2146718, Houdry Process Corp.

[20]) Je. W. Alexejewski und W. W. Petrow, J. chim. appl. (russ.) 13, 1755 (1940).

[21]) Franz. P. 862319, Standard Oil Development Co.

[22]) DRP. 710127, Franz. P. 846758, I. G. Farbenindustrie A. G.

[23]) Franz. P. 861091, J. G. Coustolle und P. M. Marc Brosson.

[24]) USAP. 2148634 und USAP. 2148378, B. Malishev.

[25]) DRP. 717651, I. G. Farbenindustrie A. G.

gebenen und bereits beschriebenen Verfahren in Gegenwart von Aluminiumchlorid vor, so erhält man nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes einen aus Kieselsäuregel und Tonerdegel bestehenden Katalysator oder Katalysatorträger.

Einen aus Kieselsäuregel und Tonerdegel bestehenden Kontaktträger kann man nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A. G.[26]) auch erhalten, wenn man aus einer Wasserglaslösung mit Salzsäure das Kieselsäuregel und darauf in der gleichen Lösung das Tonerdegel aus Aluminiumchlorid und Ammoniak fällt. Anschließend oder gleichzeitig kann auch ein Metallhydroxyd gefällt werden. Hierzu werden Salze der Metalle der zweiten bis achten Gruppe des periodischen Systems, besonders solche von Magnesium, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Uran, Vanadin, Wolfram und Molybdän in solchen Mengen zugesetzt, daß das Endprodukt — im trockenen Zustand — 0,5 bis 25 Proz. Metalloxyd enthält. Der nach der Ausfällung der Hydroxyde erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und auf 400 bis 800° erhitzt, gegebenenfalls in Gegenwart von reduzierenden Gasen.

Ein zum Spalten, Polymerisieren, Alkylieren oder Entschwefeln geeigneter Katalysator besteht z. B. aus 66 Proz. Kieselsäuregel, 28 Proz. Tonerdegel, 3 Proz. Eisenoxyd und 3 Proz. Magnesiumoxyd.

II. Oxydationskatalysatoren.

Bei Oxydationen spielen oberflächenaktive Stoffe als Katalysatoren nur eine untergeordnete Rolle. Hingegen sind diese porösen Stoffe wertvolle Träger für Metall- oder Metalloxydkontakte.

1. Vanadinoxyd-Träger-Kontakte.

Von den Metalloxydkontakten ist der erstmals von der Badischen Anilin- und Sodafabrik[27]) als Oxydationsbeschleuniger vorgeschlagene, auf Kieselgur aufgetragene Vanadinoxyd-Kontakt in den letzten Jahren mehrfach modifiziert worden.

Einen zur Oxydation von Benzol zu Maleinsäure geeigneten Vanadinoxyd-Katalysator stellt z. B. E. R. Littmann[28]) in folgender Weise her: Man tränkt einen geeigneten Träger, wie Kieselgur, Kieselgel od. dgl., mit organischen Estern von Vanadinsäure, z. B. Äthyl-, Propyl-, Butylvanadat, in inerten organischen Lösungsmitteln und hydrolysiert mit Wasser, wobei sich Vanadinoxyd abscheidet. Der Kontakt wird dann getrocknet.

Oxydationskatalysatoren können nach H. B. Foster[29]) erhalten werden, wenn man auf einen Träger, wie Kieselgur, Kieselgel usw., aufgetragene fünfwertige Vanadin-Sauerstoff-Verbindung mit Natriumbisulfit oder einem Gemisch von Natriumbisulfit und Natriumsulfit so lange erhitzt, bis eine in Wasser lösliche Vanadiumverbindung erhalten wird, die vier- und fünfwertiges Vanadium enthält.

Von russischer Seite[30]) ist ein zur Schwefelsäuregewinnung geeigneter Kontakt beschrieben worden, den man dadurch erhält, daß man eine Lösung von Metavanadat und Kaliumsilikat mit einer sauren Lösung von Barium-, Antimon- oder Eisenchlorid versetzt und den ausgeschiedenen Niederschlag nach dem Abfiltrieren trocknet.

Als Träger für Vanadiumverbindungen benützt E. S. Johnson[31]) ein Kieselgel, das durch Umsetzung von Silikaten mit Säuren in gegen Kongo noch nicht saurer Lösung entstanden ist. Dem Katalysator kann man noch eine Verbindung des Kaliums, Zäsiums, Rubidiums oder Talliums zusetzen. Dieser Kontakt eignet sich besonders für die Kontaktschwefelsäureherstellung.

Zur katalytischen Oxydation von organischen Verbindungen, besonders von Naphthalin zu Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid, wird ein Kontakt verwendet, den man nach J. A. Bertsch[32]) dadurch herstellt, daß man einen porösen Träger aus feinverteilter Kieselsäure, die mit der Kontaktsubstanz imprägniert ist, mit einem alkaliarmen Glas verkittet. Dieser Kontakt besteht aus 70 Proz. Vanadinoxyd und 30 Proz. Molybdänoxyd und dient zur Oxydation von Benzol zu Maleinsäure, zur Oxydation von Diphenyl, zur Herstellung von Benzaldehyd und Benzoesäure aus Toluol, zur Gewinnung von Formaldehyd aus Äthylen und zur Herstellung von Antrachinon aus Anthrazen.

Ein zur Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid geeigneter Vanadin-Kontakt kann man nach W. A. Douglass[33]) auch herstellen, wenn man ein inertes Trägermaterial, z. B. Kieselsäure oder Tonerde, mit der Lösung eines Vanadinsalzes tränkt, z. B. mit einer Lösung von Vanadin-3-chlorid, die mindestens 15 Proz. Vanadin-5-oxyd enthält. Der imprägnierte Träger wird getrocknet und dann in Gegenwart von Sauerstoff bei ansteigender Temperatur bis auf 425° erhitzt.

Von J. M. Weiss[34]) ist wieder als Träger für katalytisch wirksame Stoffe, z. B. Vanadiumoxyd, eine Mischung von durch Salzsäure zersetztem Äthylsilikat mit Kieselsäure oder Aluminiumoxyd vorgeschlagen worden. Dieser Katalysator soll zur teilweisen Oxydation organischer Verbindungen, z. B. zur Herstellung von Maleinsäure, Phthalsäureanhydrid oder Anthrachinon dienen.

Nach Angaben von W. A. Douglass[35]) erhält man einen Oxydationskatalysator auch in der Weise, daß man eine poröse, jedoch katalytisch inerte, geschmolzene Tonerde mit einer wässerigen Vanadinchloridlösung von einer Konzentration, die etwa 34 Proz. Vanadin-5-oxyd äquivalent ist, so lange behandelt, bis die Tonerde völlig mit der Lösung getränkt ist. Nach dem Trocknen bei 100° wird der Kontakt bei allmählich ansteigender Temperatur erhitzt, und zwar innerhalb 10 Stunden allmählich auf 200°, innerhalb weiterer 7 Stunden auf 350° und innerhalb 5 Stunden auf 425°. Bei dieser Temperatur wird der Kontakt eine weitere Stunde erhitzt. Während der gesamten Erhitzungsdauer wird durch den Kontakt vorgewärmte feuchte Luft geleitet.

[26]) Ital. P. 364563, I. G. Farbenindustrie A. G.

[27]) DRP. 291793, Österr. P. 88378, Schweiz. P. 71326, Franz. P. 504194, Brit. P. 23541/1913, Brit. P. 8642/1914.

[28]) USAP. 2214930, Hercules Powder Co.

[29]) USAP. 2081272, H. B. Foster.

[30]) Russ. P. 52798, A. A. Kagan, M. I. Schmarjan, I. N. Schokin und D. J. Itkina.

[31]) USAP. 2079507, Calco Chemical Co. Inc.

[32]) USAP. 229361, Monsanto Chemical Co.

[33]) USAP. 2086542, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[34]) Canad. P. 366910, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[35]) USAP. 2154079, Calorider Corp.

Als Träger für Vanadinoxyde oder andere Metalloxyde der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems verwendet J. M. Weiss[36]) ein als „Tabular Corundum" bezeichnetes aluminiumoxydhaltiges Produkt, das durch Erhitzen von Aluminiumoxyd, Natriumoxyd und Chromoxyd auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Aluminiumoxyds erhalten wird. Den auf diesem Träger niedergeschlagenen Metalloxyden werden geringe Mengen, z. B. weniger als 2 Proz., bezogen auf das Oxyd, Natrium, Kalium, Lithium oder Magnesium, oder weniger als 5 Proz. Kalzium oder Beryllium zugesetzt. Der Katalysator kann zur Oxydation organischer Verbindungen in der Gasphase, z. B. zur Oxydation von Benzol zu Maleinsäure usw., verwendet werden.

Das Niederschlagen von Vanadiumoxyd oder anderen Metalloxyden auf Trägermaterialien nimmt der gleiche Forscher[37]) auch in der Weise vor, daß er die Metalloxyde in wässerigen Lösungen von Aminen, z. B. Vanadiumoxyd, in einer wässerigen Lösung von Triäthanolamin löst und mit dieser Lösung die porösen Träger tränkt. Durch Erhitzen des Trägers werden dann die Metalloxyde auf dem Träger niedergeschlagen.

Bei dem von Ch. E. Andrews[38]) entwickelten Oxydationskatalysator werden die durch Umsetzen von Vanadinsäure oder anderen Metallsäuren der fünften, sechsten und siebenten Gruppe des periodischen Systems mit quartären Ammoniumbasen, z. B. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd, erhaltenen wasserlöslichen Salze in Form von viskosen und klebrigen Pasten auf inerte Träger, wie Bimsstein oder Kieselgel, aufgetragen und dann auf 350 bis 450° im Luftstrom erhitzt.

Beispielsweise werden 1,5 kg Ammoniummetavanadat in 5,3 Liter einer 38,6proz. wässerigen Lösung von Tetramethylbenzylammoniumhydroxyd durch Erhitzen gelöst, dann werden 15 kg einer porösen Kieselsäure „Filtros" von einer Korngröße von 12 bis 20 Maschen hinzugefügt und unter Rühren bis zur Zersetzung erhitzt, gesiebt und im Luftstrom auf 400° erhitzt, bis der Katalysator orangebraune Farbe zeigt. Er enthält etwa 0,8 kg Vanadinpentoxyd und gibt gute Ausbeuten bei der Oxydation von Benzol zu Maleinsäure.

2. Platin-Träger-Kontakte.

Als Vorteil von Platin-Kontakten in der Schwefelsäurefabrikation erwähnt R. H. Atkinson[39]) die Möglichkeit der Verarbeitung von Gasen mit höherem Schwefeldioxydgehalt. Die je Tonne 100proz. Schwefelsäure erforderliche Platinmenge ist seit dem Weltkrieg etwa auf die Hälfte für platinierten Asbest zurückgegangen, noch erheblich geringer ist sie bei Verwendung von platiniertem Kieselgel.

Die Herstellung eines besonders für das Kontakt-Schwefelsäure-Verfahren geeigneten Platin-Kontaktes hat J. S. Streicher[40]) beschrieben.

Zur Bereitung eines solchen Kontaktes wird Kieselgel mit einer Platinsalzlösung getränkt und zur Zersetzung der Platinverbindung erhitzt. Nach dem Abkühlen tränkt man den Kontakt mit einer Suspension oder Lösung, die 1 Proz. eines Promotors enthält, z. B. mit einer Suspension von Eisenoxyd in Wasser oder einer Lösung von Ferrosulfat, trocknet und erhitzt, gegebenenfalls zur Zersetzung der Promotorverbindung, langsam auf höhere Temperaturen.

III. Reduktions-Katalysatoren.

A. Benzinsynthese.

1. Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakte.

Von F. Fischer und Mitarbeitern[41]) wurden nicht nur erstmals flüssige und feste Kohlenwasserstoffe bei der Reduktion von Kohlenoxyd unter technischen Bedingungen erhalten, sondern auch die zur Katalysierung dieser Reaktion brauchbaren Katalysatoren ermittelt. Von diesen Katalysatoren haben sich die aus Kobalt, Thoriumoxyd und Kieselgur bestehenden Kontakte sowohl im Laboratorium als auch im Großbetrieb bestens bewährt.

Die Herstellung dieses Kontaktes wurde seither immer weiter verbessert; ebenso wurde die Frage der Regenerierung der erschöpften Kontakte schon weitgehend geklärt, wie die nachstehenden Ausführungen zeigen sollen.

Schon F. Fischer und K. Meyer[42]) bzw. F. Fischer und K. Peters[43]) haben festgestellt, daß die katalytische Wirksamkeit dieser Kontakte auch von der Art und Reinheit der als Träger benützten Kieselgur abhängt. Man hat deshalb bei der betriebsmäßigen Herstellung dieser Kontakte auf eine besondere Reinheit der Kieselgur Wert gelegt und besondere Verfahren zur Herstellung einer solchen reinen Kieelgur entwickelt. Insbesondere sollen diejenigen Anteile aus der Kieselgur entfernt werden, die bei der späteren Herstellung des Kontaktes in der Fällungslösung sich lösen könnten.

Eine Reinigung der als Kontaktträger verwendeten Kieselgur wird nach einem neueren Verfahren[44]) dadurch erzielt, daß man die Gur zunächst mit einer bei 120° oder niedriger siedenden Säure, wie Salpetersäure, Salzsäure, Kohlensäure, behandelt, dann wäscht, trocknet und hierauf zur Beseitigung organischer Stoffe auf Temperaturen zwischen 500 und 550° erhitzt.

Nach einem anderen, von O. Roelen und W. Feist[45]) beschriebenen Verfahren wird zur Entfernung bzw. zur Unschädlichmachung der unerwünschten Bestandteile die Kieselgur bei Temperaturen oberhalb 1000° geglüht und dann gegebenenfalls noch mit Säure nachbehandelt.

Zur Vorbehandlung der Kieselgur eignet sich auch die nach M. Pier, W. Simon und P. Jacob[46]) ausgearbeitete und bereits beschriebene Methode.

---

[36]) USAP. 2209908, Calorider Corp.
[37]) USAP. 2162276, Calorider Corp.
[38]) USAP. 2134543, Röhm & Haas Co.
[39]) R. H. Atkinson, Chem. and Ind. London 57, 1082 (1938).
[40]) USAP. 2200522, American Platinum Works.
[41]) Siehe F. Krczil, Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse (Leipzig 1938), 312.
[42]) F. Fischer und K. Meyer, Brennstoff-Chem. 12, 225 (1931); 14, 47 (1933).
[43]) F. Fischer und K. Peters, Brennstoff-Chem. 12, 286 (1931).
[44]) Franz. P. 862105, Norweg. P. 63292, N.V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Mij./International Hydrocarbon Synthetic Co.
[45]) Brit. P. 500182, Austral. P. 103603, Ruhrchemie A. G.
[46]) DRP. 695925, I. G. Farbenindustrie A. G.

In der alkalischen Fällungslösung soll die Kieselgur nur möglichst kurze Zeit verweilen; sie wird deshalb erst nach oder kurz vor Beendigung der Fällung in die Lösung gegeben, damit nicht Stoffe, wie Kieselsäure, die mit den Kontaktmetallen nicht reduzierbare Silikate bilden, die Kontaktwirkung herabsetzen.

Auch die zur Darstellung der Kontakte benützten Katalysatorlösungen dürfen keine schädlichen Anteile enthalten, die von der Kieselgur aufgenommen werden könnten.

Bei der Herstellung von Katalysatoren, wie sie bei der Benzinsynthese verwendet werden, fällt man z. B. eine Lösung von Kobalt- und Thoriumnitrat in Gegenwart von Kieselgur mit Alkalikarbonat.

Es ist schon an früherer Stelle[47]) mitgeteilt worden, daß die Wirksamkeit eines Synthesekontaktes in hohem Maße von der Art der Vornahme der Fällung der Metallsalze abhängt.

Nach einem neueren Verfahren[48]) wird zur Herstellung eines Kontaktes für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Lösung eines Kobaltsalzes, z. B. Kobaltnitrat, mittels tropfenweisen Zusatzes einer Kaliumkarbonatlösung, so langsam gefällt, daß die Fällung mindestens 3 Stunden, vorzugsweise 12 Stunden und mehr, in Anspruch nimmt.

Man kann auch umgekehrt die Kobaltsalzlösung in die Kaliumkarbonatlösung eintropfen lassen. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und bei etwa 350° mittels Wasserstoff reduziert. Außer Kobalt kann die Ausgangslösung noch ein Eisen- oder Nickelsalz enthalten.

Vor, während oder nach der Fällung können aktivierende Zusätze, wie Thoriumoxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, zugesetzt werden.

Der Katalysator liefert hohe Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen und ist sehr lange wirksam.

Bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendet W. W. Myddleton[49]) solche Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakte, denen ein Alkalikarbonat in Mengen von 1,7 bis 10 Proz. zugefügt ist. Bei der Herstellung dieses Kontaktes imprägniert man z. B. die gefällten Karbonate mit einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 125 ccm Wasser.

Diese Kontakte sind nicht schwefelempfindlich, so daß man mit einem nicht vollständig entschwefelten Synthesegas arbeiten kann.

Darüber hinaus gestatten diese Kontakte die Verarbeitung von Gasgemischen, denen Schwefel in elementarer Form oder in Form von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff oder Thiophen zugesetzt wurde. Bei dieser Arbeitsweise erhält man olefinreiche Kohlenwasserstoffe.

Die bei normaler Fällung von Kobalt- und Thoriumnitrat in Gegenwart von Kieselgur mit Alkalikarbonat erhaltene Fällung enthält nach dem Filtrieren etwa 70 bis 80 Proz. Wasser. — Trotz dieser Wassermenge stellt der Filterkuchen eine zusammenhängende steife Masse dar, die jedoch nicht in üblicher Weise gepreßt werden kann, da diese Masse sich beim Pressen in Flüssigkeit und feste Anteile trennt.

Nach neueren Feststellungen der Ruhrchemie A. G.[50]) kann man diese Masse jedoch zu fadenförmigen Gebilden von 1 bis 3 mm Durchmesser verformen, wenn man das Fällungsgut, bevor es die Löcher der Presse passiert, vorzugsweise in der Zerteilungsvorrichtung selbst, einer gelinden mechanischen Behandlung unterwirft. Hierdurch wird die Masse bei richtiger Bemessung der Behandlung in pastenförmigen Zustand übergeführt und kann so anstandslos durch die Lochplatten gepreßt werden.

Beispielsweise wird eine aus 80 Proz. Wasser, 10 bis 15 Proz. Kieselgur und 5 bis 10 Proz. Karbonaten bestehende Masse zu je 2 mm dicken Fäden geformt, indem man sie mittels Kolben unter einem Druck von 0,1 bis 0,2 kg/qcm der Zerteilungsvorrichtung zuführt. Über die Lochplatte bewegt sich ein waagerechter Stab 70mal in der Minute hin und her. Mit einer Fördergeschwindigkeit von 0,2 bis 1 m/sec werden so die fadenförmigen Gebilde erzeugt. Nach dem Trocknen zerfallen sie beim Fall auf eine Transportvorrichtung von selbst in kleine Stäbchen.

Die zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendeten Katalysatoren zeigen nicht nur bei Beginn der Synthese eine unerwünschte hohe Anfangsaktivität, sondern sie neigen beim Zutritt sauerstoffhaltiger Gase, besonders aber bei Zutritt von Luft, auch zu schädlichen Überhitzungen und Entzündungen.

Zur Vermeidung dieser Luftempfindlichkeit hat man die Kontakte einer besonderen Nachbehandlung unterzogen.

So hat man z. B. die Kontakte mit Öl oder geeigneten festen Kohlenwasserstoffen getränkt, um auf diese Weise den Katalysator einerseits gegen die umgebende Luft unempfindlich zu machen und andererseits seine hohe Anfangsaktivität in ausreichendem Maße herabzusetzen.

Eine derartige Arbeitsweise ist jedoch sehr unwirtschaftlich, weil sie nicht nur das Kontaktgewicht fast verdoppelt, sondern in zusätzlicher Weise auch umständliche Arbeitsgänge und wertvolle Hilfsstoffe erfordert.

Man hat daher auf eine vorherige Katalysatortränkung meist verzichtet und beim Transport bzw. bei der Einfüllung in die Syntheseöfen mit einer Schutzatmosphäre aus Kohlendioxyd oder Stickstoff gearbeitet.

Diese Inertgase schützen die Katalysatormasse jedoch nur an den Grenzflächen. In ihrem Innern ist die Masse weiterhin höchst sauerstoffempfindlich. Außerdem bleibt die unzulässig hohe Anfangsaktivität in vollem Umfang erhalten, so daß die Kontaktöfen nur mit besonderer Vorsicht angefahren werden können.

Nach F. Martin und F. Johswig[51]) kann man die Sauerstoffempfindlichkeit der Synthesekontakte dadurch gänzlich beseitigen, daß man die Kontakte bei tiefer Temperatur mit Kohlendioxyd belädt. Ein bei tiefer Temperatur mit Kohlenoxyd beladener Kontakt wird gegen die Einwirkung der umgebenden Luft völlig unempfindlich, außerdem entweicht beim Anfahren die Kohlensäure derart langsam, daß schädliche Temperatursteigerungen unterbleiben und keine unerwünschte Methanbildung auftritt. Vorbedingung hierfür ist allerdings, daß der Kontakt nach seiner Reduktion zunächst mit Stickstoff oder anderen Inert-

[47]) Siehe F. Krczil, Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse (Leipzig 1938), 312.

[48]) Franz. P. 863311, N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Mij./International Hydrocarbon Synthesis Co.

[49]) Brit. P. 509325, W. W. Myddleton.

[50]) Franz. P. 843306, Ruhrchemie A. G.

[51]) DRP. 720107, Ruhrchemie A. G.

gasen auf unterhalb von 30° liegende Temperaturen abgekühlt, dann erst mit Kohlendioxyd getränkt wird.

Ein Kübel von 15000 Liter Fassungsraum, in dem man 3000 kg eines für die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch geeigneten Kontaktes reduzierte, wurde nach der Reduktion mit Hilfe von durchgeleitetem Stickstoff kalt geblasen. Der im Kübel befindliche Stickstoff wurde darauf im Laufe von etwa 10 Stunden durch langsame Einleitung entspannter Kohlensäure bei unterhalb 30° vollständig verdrängt.

Das aufgenommene Kohlendioxyd übte auf den Katalysator eine so gute Schutzwirkung aus, daß er ohne die geringste Verminderung seiner Wirksamkeit transportiert und ohne Luftabschluß in die Kontaktöfen eingefüllt werden konnte.

Die Luftempfindlichkeit von Synthesekontakten läßt sich nach einem anderen Vorschlag von A. Mann und W. Lorenz[52]) auch beseitigen und damit die Wirksamkeit und Lebensdauer der Katalysatoren beträchtlich erhöhen, wenn man die Katalysatoren einer ganz vorsichtigen Oxydation bei Zimmertemperatur unter solchen Bedingungen unterwirft, daß die bei Berührung mit Luft auftretende Erwärmung nur wenige Grad beträgt. Zweckmäßig wird der Katalysator vor der Oxydation weniger luftempfindlich gemacht, damit die Oxydation besser überwacht werden kann. Diese Inertisierung des Katalysators gegenüber Sauerstoff kann ohne die geringste Schädigung seiner katalytischen Eigenschaften durch eine Behandlung des Katalysators mit Kohlendioxyd erreicht werden, z. B. indem man den frisch reduzierten Kontakt längere Zeit, etwa 18 bis 20 Tage, in Kohlendioxydatmosphäre lagert. Nach dieser Behandlung ist der Kontakt so unempfindlich gegenüber Luft geworden, daß er nicht mehr aufglüht, sondern sich nur um wenige Grad, etwa 3 bis 7°, erwärmt. Die Beendigung der Oxydation gibt sich durch Aufhören der Wärmeentwicklung zu erkennen. Ein so vorbehandelter Kontakt zeigt gegenüber unbehandelten eine wesentliche Steigerung der Aktivität und Lebensdauer.

Von frisch reduziertem Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakt (32:5:63) wurde ein Teil unmittelbar bei 185° mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff (1:2) behandelt, ein anderer, nachdem er 20 Tage bei Zimmertemperatur unter Kohlendioxyd gelagert hatte und dann ebenfalls bei Zimmertemperatur der Luft ausgesetzt worden war, wobei er eine maximale Temperaturerhöhung von 3° zeigte.

Die nachstehende Tabelle läßt den Unterschied zwischen normal reduzierten und reduzierten und anschließend oxydierten Kontakten klar erkennen.

Betriebsstunde	Versuch I		Versuch II	
	unbehandelt	oxydiert	unbehandelt	oxydiert
	Ölausbeute in g Öl/cbm Gasgemisch			
25	86	102	91	94
100	93	98	84	97
200	79	95	80	93
300	73	84	72	83
500	89	96	75	95
600	76	85	80	83

[52]) DRP. 710128, Braunkohle-Benzin A. G.

Bei diesen Versuchsreihen wurden die Katalysatoren zwischen der 300. und 500. Betriebsstunde in an sich bekannter Weise zur Erhöhung der abgesunkenen Aktivität mit reinem Wasserstoff behandelt.

Nach W. Braune und H. Schaefer[53]) bleibt die Aktivität von nickelfreien, an sich bereits hochaktiven Kobalt-Kataysatoren wesentlich länger erhalten, wenn man die Kontakte nach ihrer Reduktion bei der ersten Inbetriebnahme mit gasförmigem Ammoniak behandelt, z. B. mit einem Synthesegas, das mit gasförmigem Ammoniak beladen ist.

So ergeben sich beispielsweise bei einem Versuch, bei dem ein Teil eines frischen Kontaktes der Zusammensetzung 30,12 Proz. Kobalt, 5,30 Proz. Thoriumoxyd und 64,589 Proz. Kieselgur während 20 Minuten bei 185° mit Synthesegas ($CO:H_2 = 1:2$), das durch konzentriertes Ammoniakwasser geleitet worden war, behandelt und dann weiter mit ammoniakfreiem Synthesegas bei derselben Temperatur beaufschlagt worden war, während ein anderer Teil ohne die Ammoniakvorbehandlung in Betrieb genommen wurde, folgende Ergebnisse:

Betriebsstunde	Ausbeute in g Öl je cbm Synthesegas	
	Unbehandelter Kontakt	Mit Ammoniak vorbehandelter Kontakt
100	60	52
150	56	90
250	55	88
300	42	72
350	48	78
400	35	65

Bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung zeigen die benützten Kontakte ein allmähliches Nachlassen ihrer Wirksamkeit.

Man hat bisher versucht, den dabei auftretenden Ausbeuterückgang durch Steigerung der Reaktionstemperatur auszugleichen. Eine solche Erhöhung der Temperatur ist aber nur innerhalb enger Grenzen möglich und damit auch die Wiederbelebung der Kontakte nur für kurze Zeit erreichbar.

Für die Aufrechterhaltung der Höchstausbeute war schon z. B. nach 64 Stunden eine Steigerung der Reaktionstemperatur um 5° und nach insgesamt 90 Stunden eine nochmalige Steigerung um den gleichen Betrag erforderlich. Trotzdem trat im Laufe von einem Monat ein Abfall der ursprünglichen Ausbeute um 10,5 Proz. ein.

Dieses Nachlassen der Wirksamkeit der Katalysatormasse ist darauf zurückzuführen, daß sich auf der Katalysatoroberfläche feste Paraffinkohlenwasserstoffe und andere hochmolekulare Verbindungen abscheiden. Diese Fremdstoffe müssen von Zeit zu Zeit aus dem Kontakt entfernt werden, um eine ausreichende Katalysatorwirksamkeit wiederherzustellen.

Diese Entparaffinierung der Kontakte geht derart vor sich, daß man die Katalysatoren entweder mit einem Lösungsmittel oder mit Wasserstoff bzw. Inertgasen, wie z. B. Stickstoff oder Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen, bei erhöhten Temperaturen behandelt.

[53]) DRP. 710963, Braunkohle-Benzin A. G.

(Schluß folgt)

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Januar 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Oktober-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:
Chemische Fabrik Carl Freudenberg, Weinheim an der Bergstraße.

Ehlers, Dr. Walter, Berlin-Schöneberg, Motzstr. 54.

Durch H. Freytag und H. Erbring:
Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Frankfurt a. M. 17, Gutleutstr. 91.

Tagesnachrichten

Berlin. Ehrungen anläßlich des 75jährigen Bestehens der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 5. Dezember 1942.

Zu Ehrenmitgliedern wurden ernannt: Prof. Dr. phil., Dr. phil. h. c., Dr. med. h. c. H. v. Euler-Chelpin, Stockholm; Prof. Dr. Yasuhiko Asahina, Tokio; Prof. Dr. P. Rondoni, Mailand; Prof. Dr. W. Kossel, Danzig.

Die A.-W.-v.-Hofmann-Denkmünze erhielten: Exz. Staatsrat Prof. Dr. P. Walden, zur Zeit Berlin; Prof. Dr. A. Butenandt, Berlin.

Doz. Dr. med. vet. habil., Dr. rer. nat. J. Brüggemann, Universität Berlin, wurde zum apl. Prof. für Veterinär-Physiologie und physiologische Chemie ernannt.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Dr. habil. Heinr. Helberger, a. o. Prof. der Technischen Hochschule, wurde die Planstelle eines ordentlichen Professors mit der Verpflichtung verliehen, die chemische Verfahrenstechnik in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Doz. Dr. habil. Walter Krabbe wurde zum a. o. Professor ernannt und ihm die Planstelle eines außerordentlichen Professors (Abteilungsvorsteherstelle) im Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin verliehen.

Oberfeldarzt Dr. med. habil. K. Lang, Universität Berlin, wurde zum apl. Prof. für physiologische Chemie ernannt.

Prof. Dr. Rudolf Nitsche, Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin, wurde zum Vorsitzenden der technischen Kommission der „Internationalen Technischen Vereinigung der Hersteller plastischer Massen (Preßmassen und Preßstoffe)" gewählt.

Dr. W. Paar, Berlin, Vorsteher der Unterrichtsabteilung des Institutes für Zuckerindustrie, wurde zum Honorar-Professor an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität ernannt.

Breslau. Dr. F. Gernert, Technische Hochschule Breslau, erhielt einen Lehrauftrag für physikalische und mechanische Meßmethodik zur Prüfung der chemischen Faser.

Brünn. Doz. Dr. R. Lang, Technische Hochschule Brünn, wurde zum a. o. Prof. für analytische Chemie ernannt.

Dresden. Prof. Dr. R. Luther, früher Leiter des Wissenschaftlich-Photographischen Instituts der Technischen Hochschule, feierte am 2. Januar seinen 75. Geburtstag.

Frankfurt a. M. A. o. Prof. Dr.-Ing., Dr. phil. W. Diemair, Frankfurt a. M., wurde zum o. Prof. für Nahrungsmittelchemie ernannt.

Gleiwitz. Dr.-Ing. e. h. A. Pott, Generaldirektor der Graf v. Ballestremschen Güterdirektion und Vorsitzender der Dechema, feierte am 7. 12. 1942 seinen 60. Geburtstag.

Greifswald. Dr. phil. G. Pyl, Greifswald, Dozent für Enzymchemie, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Hannover. Dr.-Ing. habil. M. Marder, Doz. für techn. Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, wurde beauftragt, an der Technischen Hochschule Hannover den Aufbau des Institutes für Erdölforschung zu leiten.

Heidelberg. Prof. Dr. agr. h. c. A. Mayer-Gmelin, emer. Prof. für Agrikulturchemie, starb am 25. 12. 1942 im 100. Lebensjahr.

Dr. phil. habil. Th. Wieland, Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Jena. Dr. phil. H. Bredereck, Leipzig, apl. Prof. für organische Chemie, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. an die Universität Jena berufen. Gleichzeitig wurde er zum Direktor des Institutes für organische Chemie und Biochemie bestellt.

Dr. phil. habil. H. Wojahn, Kiel, Dozent für pharmazeutische Chemie, wurde an die Universität Jena berufen.

Leipzig. Dipl.-Ing. H. Bauer, stellv. Direktor der Chromo- und Kunstdruckpapierfabrik vorm. Gustav Najork A. G., Leipzig, Mitglied der Kolloid-Gesellschaft, ist am 29. 12. 1942 verstorben.

Marburg. Am 4. Dezember 1942 starb der Ordinarius für theoretische Physik, Prof. Dr. Franz Arthur Schulze.

München. Am 12. Dezember fand im Rahmen der Akademischen Jahresfeier 1942 der Technischen Hochschule München die feierliche Eröffnung des neugegründeten Institutes für Kunstfaserforschung (Vorstand: Dozent Dr. H. Erbring) statt.

Posen. Doz. Dr. Werner Döring ist zum a. o. Prof. unter Übertragung des Lehrstuhls für theoretische Physik ernannt worden.

Dr. H. Grubitsch, früher Dozent an der technischen Hochschule Graz, wurde zum a. o. Prof. für analytische Chemie an der Universität Posen ernannt.

N. b. a. o. Prof. Dr. C. Rohmann, Jena, Abteilungsvorsteher an der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie, wurde unter Ernennung zum o. Prof. für pharmazeutische Chemie und Nahrungsmittelchemie an die Universität Posen berufen.

Prag. Doz. Dr. Wilhelm v. Meyeren ist zum a. o. Prof. unter Übertragung des Lehrstuhls für Experimentalphysik ernannt worden.

Stuttgart. Doz. Dr.-Ing. habil. Meier-Grolmann, Technische Hochschule Stuttgart, wurde zum apl. Prof. für chemische Technologie ernannt.

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

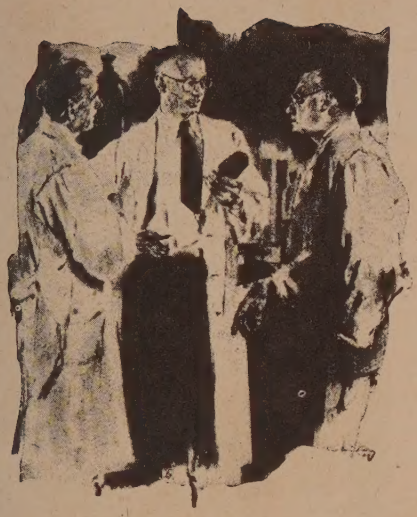
Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin



Fehlschläge möglichst vermeiden

Zeit und Mühe sparen, darum reine und zuverlässige Chemikalien verwenden wie die von »MERCK«.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert durch

Praecutan
1941

das schwachsaure Therapeutikum

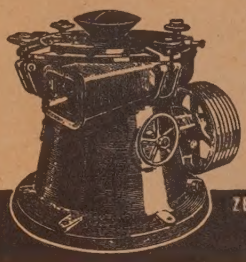
hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinsamer Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen.

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:

CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE. KREFELD

CONDUX-MÜHLEN



Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe, spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN
ING. KARL BEHNSEN & CO.
GROSSAUHEIM BEI HANAU.

Vakuumkneter

ca. 20 l Inhalt, gebraucht oder neuwertig, zu kaufen gesucht

Wasag Reinsdorf / Llb.

Demnächst beginnt zu erscheinen:

KUNSTSTOFFCHEMIE

in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

Dr. Dr. H. von EULER
Prof. der Chemie a. d. Universität Stockholm

Dr. E. JENCKEL
Prof. a. d. Techn. Hochschule Aachen

Dr. habil. W. SCHEELE
Reg.-Rat, Reichsforschungsanst. Seidenbau in Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Die rasche Entwicklung auf dem Gebiet der Kunststoffe hat dazu geführt, daß heute schon die Kunststoffchemie als selbständiger, indessen noch im vollen Entwickeln begriffener Zweig der Chemie angesehen werden kann.

Da die Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt, was schon darin zum Ausdruck kommt, daß auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht wird.

Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in Patenten des In- und Auslands niedergelegt, die aber schwer zu übersehen und nicht allgemein zugänglich sind.

Es scheint nun aber notwendig, auch die wissenschaftlich-theoretische Seite dieses so wichtigen Gebietes der Kunststoff-Forschung mehr zu pflegen. Ein umfangreiches Werk kann angesichts der Fülle des Materials von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher das gesamte Gebiet der Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen beliebigen Umfangs behandelt werden.

Nähere Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen demnächst.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zur Verhütung und Heilung

beruflicher Hautkrankheiten

hat sich **das hautschonende Reinigungsmittel**

SATINA

hergestellt aus Hauteiweiss und milden pflanzlichen Oelen hervorragend bewährt und verhindert den Ausfall wertvoller Arbeitskräfte.

Vorzüge: Intensiv reinigend · reizlos · schont den Säuremantel der Haut · kalkbeständig · volkswirtschaftlich von besonderer Bedeutung, da fettsparend · sehr wirtschaftlich, besonders bei Verwendung in den SATINA-Spritzflaschen oder -Spendern.

Hautschutzpräparate: SATINA-Creme und SATINA-Hautmilch
beide Präparate enthalten das Hautvitamin F

MACK

Literatur u. Auskunft durch HEINRICH MACK NACHF., ULM A. D.

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

Kieselgel Sorte A . . . . . Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten

Kieselgel Sorte Em . . . . . Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung

Kieselgel Sorte Ee . . . . . Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen

Kieselgallerte . . . . . Als Grundlage für Salben und Pasten

Kieselgel feinst pulverisiert Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie fachm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50843 Grünerweg 8

HELLIGE OSMOMETER

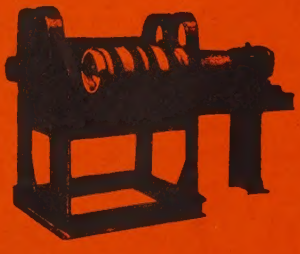
nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw. unter Ausnutzung des verschieden hohen osmotischen Druckes in Abhängigkeit von dem Molekulargewicht der Prüfstoffe. Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co., Freiburg i. Br.

Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Staubfeinheiten von kolloidalem Charakter



Durch die Schwingmahlung in der Schwingmühle „Vibratom" können feste staubförmige Stoffe bei verhältnismäßig kurzer Mahldauer in nahezu kolloidalen Zustand versetzt werden. Die Feinstmahlung in der Schwingmühle kann sowohl trocken als auch naß erfolgen, wobei letztere Aufbereitungsart — da sie schneller zum Ziele führt — der Vorrang zufällt. Als Mahlgut kommen fast sämtliche Rohstoffe, z. B. Mineralien, Erzeugnisse der chemischen Industrie, Metall, Farben usw. in Betracht. Grundbedingung für eine Feinstmahlung in der Schwingmühle ist eine vorhergehende sorgfältige Vorzerkleinerung der Rohstoffe bzw. der Mahlgüter bis auf 0,5, in Ausnahmefällen auch bis auf 1 mm Korngröße.

Wir liefern Typen mit Nutzinhalten von 0,3 Ltr. (Labormühle) bis 250 Ltr. (Betriebsmühle) für alle Anforderungen.

Verlangen Sie unsere Druckschriften.

SIEBTECHNIK G. M. B. H. : MÜLHEIM-RUHR

16-13-102-1